PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVI **LISTOPAD 1932** **XI**

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Katalityczna hydrogenacja węglowodorów i olejów naftowych.

L'hydrogenation catalytique des hydrocarbures et huiles minerales.

ANTONI SZAYNA.

Laboratorjum Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej.

(ciąg dalszy)

Hydrowanie parafiny

Materjałem wyjściowym była parafina polska marki „Galkar" o punkcie stygności wedle Żukowa 51,8°. Ciężar gatunkowy tej parafiny w stanie stałym wynosił $0{,}9023^{20}/_4$, w stanie płynnym 0,7785 w 60°.

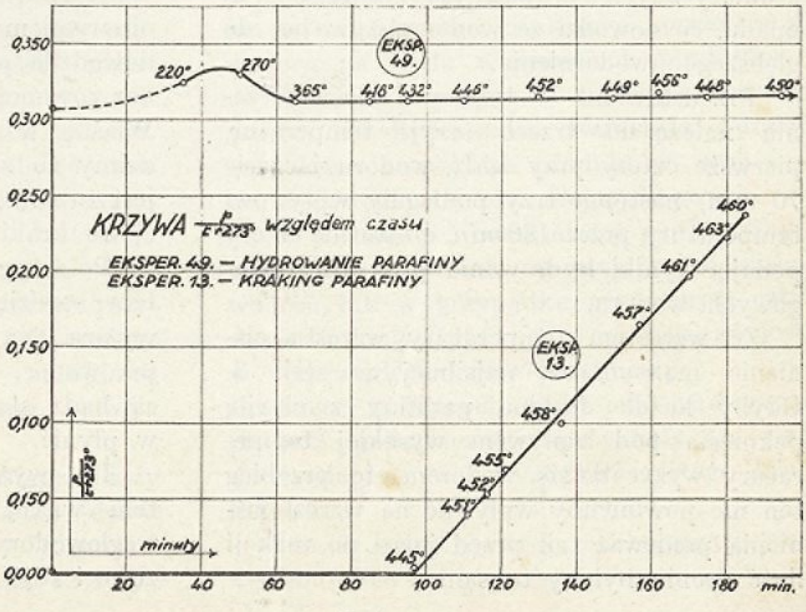
Przeprowadzono następujące serje eksperymentów:

1) Wpływ temp. przez 70 min. przy 4,5% wagowych wodoru
„ „ „ 130 „ „ 4,5% „ „
3) „ „ „ 70 „ „ 1,9% „ „
4) „ ciśnienia „ 70 „ „ 1,9% „ „
5) „ czasu „ 1,9% „ „
6) „ ilości wodoru
7) „ katalizatora niklo-molibdenowego (*NM*)
8) „ „ siarko- „ (*SM*)

W czasie ogrzewania zawartości autoklawu ciśnienie wzrasta wraz z temperaturą. Na wzrost ciśnienia wpływają trzy czynniki: 1) przechodzenie parafiny do fazy parowej, 2) rozszerzalność wodoru i 3) powstawanie nowych drobin, natomiast na jego spadek wpływa ubytek drobin wodoru przy uwodornieniu. Przyjmując uwodornienie wszystkich ułamków powstałych przez rozpad termiczny cząsteczek węglowodorów, ilość molekuł tak przed jak i po reakcji hydrowania jest ta sama:

$$C_n H_{2n+2} + H_2 = C_x H_{2x+2} + C_y H_{2y+2}$$
$$(x + y = n)$$

W przypadku zatem idealnego hydrowania parafiny na wzrost ciśnienia w zależności od temperatury wpływa tylko rozszerzalność par, oraz w małym stopniu parowanie parafiny. O ileby system w warunkach hydrowania odpowiadał prawom gazów idealnych to $p/(t^0+273^0)$ stosunek ciśnienia do temperatury mierzonej w skali absolutnej, powinien być stały. Właśnie ten stosunek jest bardzo charakterystycznym wskaźnikiem dla przebiegu reakcji. Przedstawione na rycinie 1 krzywe $p/(t^0+273^0)$ w odniesieniu do czasu ogrzewania ilustrują doskonale przebieg reakcji hydrowania parafiny (doświadczenie 49) i krakingu bez wodoru tej samej parafiny (doświadczenie 13). Pozioma krzywa hydrowania oznacza, że w systemie ilość drobin jest stale ta sama. Stromo wznosząca się krzywa kra-



Rycina 1.

TABLICA I.
Hydrowanie niekatalityczne parafiny. Serje temperatur

	Serja 1.				Serja 2.			Serja 3.			
Nr. doświadczenia	**52**	**11**	**18**	**15**	**48**	**49**	**51**	**2**	**5**	**3**	**1**
% wodoru	4,54	4,54	4,54	4,54	4,3	4,54	4,54	1,86	1,88	1,88	1,88
Ciśnienie początk. *atm.*	89	90	90	90	85	90	90	90	90	90	90
„ maksymalne	229	232	233	238	201	232	237	233	241	267	278
„ po reakcji	63	55	51	48	55	59	52	55	48	43	38
Czas reakcji w *min.*	70	65	70	70	128	130	132	58	72	70	61
Temperatura reakcji	451°	458°	460°	465°	440°	450°	458°	450°	453°	458°	465°
„ maksymalna	456°	463°	463°	470°	443°	456°	463°	458°	455°	461°	468°
Oleju otrzym. % wag.	87,5	77,4	70,3	62,8	90,4	83,1	70,8	92,1	89,4	83,8	79,4
„ „ D_{15}	0 725	0,707	0,696	0,705	0,756	0,714	0,697	0,749	0,737	0,726	0,727
„ „ barwa	biała	żółtawa	żółtaw.	żółtaw.	żółtawa	żółtaw.	żółtawa	żółtaw.	żółtaw.	żółta	żółta
Gęstość gazu	0,212	0,284	0,364	0,391	0,174	0,247	0,316	0,244	0,334	0,392	0,415
Wydatek benzyn do 200°	46,4%	52,4%	53,6%	46,0%	34,5%	54,2%	54,2%	35,6%	43,9%	49,4%	50,2%
„ benz. absorb.	5,6%	6,3%	6,9%	4,8%	1,2%	4,8%	6,2%	4,4%	5,1%	7,8%	7,2%
„ pozostałości	34,8%	18,3%	9,0%	11,0%	54,2%	23,6%	9,8%	51,9%	40,3%	25,7%	20,8%
„ koksu	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema
Straty przy hydrowaniu	12,5%	22,6%	29,7%	37,2%	9,6%	16,9%	29,2%	7,9%	10,6%	16,2%	20,6%
„ „ rektyfikacji	0,7%	0,4%	0,8%	1,0%	0,5%	0,5%	0,6%	0,2%	0,1%	0,9%	1,2%
Benzyna D_{15}	0,701	0,697	0,700	0,703	0,709	0,697	0,694	0,709	0,704	0,711	0,713
„ olefin	4%	2,5%	2,5%	3%	4%	3,5%	2,5%	3,5%	3,5%	3,5%	3,5%
„ aromatów	7,5%	7 5%	6%	6,5%	7,5%	6%	6%	9%	11,5%	11%	12%
„ punkt anilinowy	68,5°	67,2°	66,1°	65,9°	70,5°	68,1°	65,5°	69,7°	68,6°	66,9°	66,0°
„ liczba jodowa	4,03	2.12	3,68	3,87						1,77	
Pozostałość D_{15}	0,790	0,786	0,801	0,796	0,795	0,788	0,804	0,792	0,799	0,807	0,825
„ krzepnie	+ 20,5	+ 5,5°	— 7,5°	0°	+ 30,5°	+ 13,5°	— 4,5°	+ 25°	+ 15,5°	+ 2°	— 10,5°
Benzyna, dystyl. Englera:											
począt. dystyl.	32°	32°	33°	33°	37°	32°	28°	43°	31°	43°	42°
do 70°	18%	22%	23%	22%	11%	19%	28%	10%	13,5%	16%	15%
„ 105°	43%	49,5%	51%	49,5%	37%	43%	54,5%	36%	40%	42%	45%
„ 140°	67%	73%	74%	73%	61%	66,5%	75,5%	62%	67%	67%	69%
„ 180°	89%	92%	91%	90%	88%	86,5%	90%	88%	90%	90%	91%
„ 200°	96%	96%	95%	95%	94%	93%	—	94%	94%	95%	96%
koniec dystyl.	200°	202°	209°	208°	214°	205°	196°	222°	218°	210°	212%
straty	2%	2%	2%	2,5%	1,5%	4,5%	5%	1%	2,5%	1,5%	1%
Pozostałość, dystyl. Englera:											
począt. dystyl.	211°				210°	212°	207°	210°	205°	214°	214°
10% przy	231°				248°	232°	220°	240°	227°	225°	226°
50% „	288°				330°	276°	249°	322°	285°	266°	263°
90% „	—				—	—	326°	—	—	350°	349°
do 350°	78,5%				60%	87,5%	—	67%	82%	90%	90%
koniec dystyl.							347°				

kingu odrazu wskazuje na tworzenie się nowych drobin. W wypadku węglowodorów aromatycznych krzywa ta (ryciny 3 i 4) opada, co dowodzi że wodór zużywa się do głębszego uwodornienia.

Przedstawione w tablicy I doświadczenia należą do trzech seryj temperatur, pierwsze cztery przy 4,5% wodoru i czasie 70 *min*, następne trzy podlegały wpływowi temperatury przez 130 *min*, a ostatnie cztery podają wyniki hydrowania przy 1,9% wagowych wodoru.

Ze wzrostem temperatury wzrasta ciśnienie maksymalne najsilniej w serji 3. Gdyby każda drobina parafiny z chwilą pęknięcia pod wpływem wysokiej temperatury wysycała się wodorem, to przebieg ten nie powinienby wpływać na wzrost ciśnienia ponieważ tak przed jak i po reakcji ilość drobin byłaby ta sama.

W serji zatem temperatury ciśnienie maksymalne powinnoby wzrastać jedynie w myśl prawa Gay Lussac'a. Tymczasem obserwujemy egzaltację ciśnienia, która by dowodziła powstawania nowej ilości drobin, bez równoczesnego znikania drobin wodoru. Właśnie w serji 3-ciej ubogiej w wodór widzimy to zjawisko w silnym stopniu. Nie jest to więc czysta hydrogenacja, ale i częściowo kraking, z jego reakcjami wtórnemi.

Po ostygnięciu autoklawu ciśnienie spada tem bardziej im temperatura reakcji była wyższa. Na ciśnienie to składają się gazy jak wodór, metan i częściowo etan, wyższe są bądź skroplone, bądź też rozpuszczone w płynie.

Im wyższa była temperatura reakcji, tem więcej wodoru przereagowało, dając węglowodory płynne, a częściowo tylko gazowe i stąd spadek ciśnienia po ostygnięciu.

Gęstość gazów wzrasta ze wzrostem temperatury, gdyż gaz ten staje się coraz uboższy w wodór. Spadek ciśnienia po reakcji, idący ze wzrostem temperatury reakcji nie dowodzi jednak, że ilość ogólna gazu się zmniejsza, przeciwnie ilość gazów zwiększa się, gdyż zwiększa się ilość etanu, propanu i butanu, które ulatniają się z autoklawu w miarę ekspandowania. W doświadczeniach 2, 5 3, i 1 ilości gazów wynosiły 126; 132,5; 142,5 i 155 litrów pomimo, że ciśnienia odpowiednie były 55, 48, 43 i 38 *atm*.

Ze wzrostem temperatury reakcja postępuje tak ilościowo, jak i jakościowo coraz dalej. Coraz więcej materjału pierwotnego ulega rozpadowi i to coraz głębszemu. Stąd coraz więcej gazów (określonych jako „straty przy hydrowaniu"), a coraz mniej pozostałości. Także skład pozostałości ulega zmianie, bo coraz więcej w niej produktów degradacji, wrzących poniżej 350° i coraz niższy jej punkt krzepnięcia; pierwotnej parafiny ubywa, ulega ona rozkładowi. Rosnący ciężar gatunkowy pozostałości przy obniżeniu równoczesnem granic wrzenia, widoczny specjalnie w serji trzeciej ubogiej w wodór, dowodzi, że część parafiny uległa rozpadowi bez równoczesnego uwodornienia. Miał więc częściowo miejsce kraking połączony z cyklizacją nienasyconych cząsteczek.

Ilość benzyny ze wzrostem temperatury reakcji wzrasta, osiąga pewne maksymum a potem zmniejsza się. Wydatek benzyny jest bowiem wypadkową dwóch reakcyj: rozpadu parafiny, która daje w wyniku poza gazami i frakcją naftową (niniejszej pracy naftę wliczono do „pozostałości") głównie benzynę, oraz reakcji drugiej: rozpadu samej benzyny na drobiny mniejsze, gazowe.

Także i jakościowo zmienia się benzyna ze wzrostem temperatury hydrowania, wzrasta bowiem ilość części lotnych (dystylacja Englera).

W serjach zaczęto badać ilościowo przebieg reakcji dopiero powyżej temperatury 440°, gdyż poniżej zawartość autoklawu przedstawia masę stałą, złożoną głównie z niezmienionej parafiny.

Tablica II przedstawia następne trzy serje doświadczeń: serję 4 ciśnienia (dośw. 3 i 19), serję 5 czasu (dośw. 8, 3 i 7) i serję 6 ilości wodoru (dośw. 27, 11, 10, 3, 12 i 13). Należące do wszystkich trzech seryj doświadczenie 3 dla uniknięcia powtarzania się przytoczono tylko raz.

Z poprzedniej tablicy wybrano 458° jako temperaturę optymalną dla reakcji trwającej 70 *min*. Tę też temperaturę starano się zachować we wszystkich doświadczeniach tablicy II.

Rozpatrując wpływ ciśnienia obserwujemy jako fakt główny wzrost nasycenia produktów. Ciśnienie wpływa na reakcję uwodornienia i w konsekwencji wstrzymuje cyklizację i polimeryzację jak to widać z ciężarów gatunkowych benzyny i pozostałości oraz ze składu chemicznego benzyny. Natomiast na danym przykładzie nie uwidocznia się wpływ ciśnienia na stopień rozpadu termicznego, gdyż tak ilości benzyny, jak i pozostałości i gazu w obu doświadczeniach (3 i 19) w granicach błędu doświadczalnego są te same, czyli że tak zwanego przesunięcia ku środkowi drobiny punktu pęknięcia wiązań węglowych pod wpływem zwiększenia ciśnienia nie obserwowano.

W serji czasu (dośw. 8, 3 i 7) rozpad parafiny postępuje coraz głębiej w miarę trwania reakcji. Zwrócić należy uwagę, że wskutek zbyt małej ilości wodoru użytej w tej serji, zachodzą zjawiska cyklizacji, co przy dostatecznej ilości wodoru, jak stwierdzono, nie ma miejsca.

Wpływ ilości wodoru na hydrowanie parafiny (dośw. 27, 11, 10, 3, 12 i 13) ujawnia się głównie w stopniu nasycenia produktów. Widoczną jest zależność reakcji uwodornienia od cząstkowego ciśnienia i koncentracji wodoru na wielu własnościach produktów.

W miarę zmniejszenia się ilości wodoru, wziętej do hydrowania, wzrastają ciężary gatunkowe wszystkich produktów, oraz zawartość węglowodorów nieparafinowych.

W pozostałości coraz niższy punkt krzepnięcia wskazuje też, że przy małej ilości wodoru, lub w przypadku granicznym czystego krakingu (dośw. 13) coraz mniej jest w niej węglowodorów parafinowych, a coraz więcej cyklowych. Koks jako ostateczny produkt polimeryzacji spotykamy (w śladach) dopiero w przypadku czystego krakingu.

Dla drugiego zjawiska zachodzącego tu, a mianowicie dla głębszego rozpadu w miarę

TABLICA II.

Hydrowanie niekatalityczne parafiny. Serje ciśnienia, czasu i ilości wodoru.

	Serja 4		Serja 5		Serja 6				
Nr. doświadczenia:	**3**	**19**	**8**	**7**	**27**	**11**	**10**	**12**	**13**
% wodoru	1,88	1,87	1,88	1,88	7,27	4,54	3,13	1,44	0,0
Ciśnienie począt. *atm* .	90	37	90	90	90	90	90	92	0
„ maksymalne .	267	133	233	293	240	232	233	296	175
„ po reakcji .	43	~ 15	48	34	56	55	46	33	~ 10
Czas reakcji w *min* .	70	73	35	135	70	65	70	65	70
Temperatura reakcji .	458^0	458^0	459^0	459^0	458^0	458^0	459^0	459^0	458^0
„ maksymalna	461^0	462^0	462^0	465^0	460^0	463^0	463^0	461^0	463^0
Oleju otrzym. % wag.	83,8%	82,6%	92,3%	75,2%	67,8%	77,4	79,1	84,8	82,3
„ „ D_{15} . .	0,726	0,736	0,738	0,720	0,690	0,707	0,710	0,736	0,764
„ „ barwa									
Gęstość gazu	0,392	0,453		0,599	0,315	0,284		0,507	0,792
Wydatek benzyn do 200^0	49,4%	49,6%	40,3%	52,1%	53,4%	52,4%	53,2%	49,5%	43,8%
„ benz. w absorb.	7,8%	5,1%	5,2%	8,1%	3,0%	6,3%	6,3%	5,1%	5,2%
„ pozostałości . .	25,7%	27,8%	46,4%	14,9%	11,0%	18,3%	18,7%	28,5%	31,9%
„ koksu . . .	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	niema	ślady
Straty przy hydrowaniu	16,2%	17,4%	7,7%	24,8%	32,2%	22,6%	20,9%	15,2%	17,7%
Straty przy rektyfikacji.	0,9%	0,1%	0,4%	0,1%	0,4%	0,4%	0,9%	1,7%	1,4%
Benzyna D_{15}	0,711	0,713	0,704	0,706	0,684	0,697	0,702	0,709	0,724
„ olefin . . .	3,5%	4,5	3,5%	3,5%	1%	2,5%	2,5%	4,5%	4,5%
„ aromatów . .	11,%	17%	9,5%	12,5%	2,5%	7,5%	10%	13,5%	18%
„ punkt anilinowy	66,9%	$66,8^0$	$69,0^0$	$64,7^0$	$68,5^0$	$67,2^0$	$66,8^0$	$67,4^0$	$65,8^0$
„ liczba jodowa .	1,77	3,47				2,12			3,44
Pozostałość D_{15} . . .	0,807	0,821	0,794	0,853	0,776	0,786	0,795	0,813	0,827
„ krzepnie . .	$+ 2^0$	$+ 0,5^0$	$+ 22^0$	$- 15^0$ *)	$+ 6,5^0$	$+ 5,5^0$	0^0	$+ 1^0$	$- 18^0$ *)
Benzyna, dyst. Englera:									
Począt. dystyl.	43^0	33^0	35^0	31^0	30^0	32^0	33^0	33^0	35^0
do 70^0 . . .	16%	17,5%	16%	21%	23%	22%	23%	17,5%	16%
„ 105^0 . . .	42%	43%	43%	47,5%	50%	49,5%	50,5%	44%	42%
„ 140_0 . . .	67%	69%	68%	72%	71,5%	73%	74%	69,5%	71%
„ 180 . . .	90%	90%	89,5%	92%	88%	92%	93%	91%	93%
„ 200 . . .	95%	94,5%	94%	95,5%	91,5%	96%	95,5%	95%	97%
koniec dyst. .	210^0	212^0	214^0	208^0	202^0	202^0	204^0	210^0	210^0
straty . . .	1,5%	2%	2%	2%	5%	2%	2%	1,5%	1%
Pozostał. dyst. Englera:									
Począt. dystyl. .	214^0	210^0	213^0	220^0			205^0	200^0	195^0
10% przy . . .	225^0	223^0	233^0	223^0			223^0	223^0	219^0
50% „ . . .	266^0	270^0	307^0	261^0			258^0	266^0	276^0
90% „ . . .	350^0	—	—	—			350^0	—	—
do 350^0 . . .	90%	85%	72%	85%			90%	86%	80%

*) płynna

wzrostu koncentracji wodoru nie znajdujemy wyjaśnienia, może być tego przyczyną sam wodór lub też inne wpływy jak np. różny stosunek powierzchni autoklawu do zmiennych ilości parafiny. W tej serji bowiem stosowano różne ilości parafiny dla każdego eksperymentu i napełniano autoklaw wodorem do tego samego ciśnienia początkowego. Właściwie więc wprowadzono dwie zmienne, procent wodoru i różną ilość materjału w stosunku do tej samej objętości i powierzchni grzejącej. Podobne zjawisko zaobserwowali Waterman i Perquin[11]) na przykładzie parafiny, a Hofmann i Lang[12]) na przykładzie toluolu i cykloheksanu zauważyli, że wodór ma wpływ na rozpad drobin. Toluol w obecności wodoru dawał produkty rozpadu, natomiast gdy ogrzewali go bez wodoru, toluol był trwały. Odwrotnie cykloheksan z wodorem w 460^0 mało się zmieniał (dawał częściowo metylo-cyklopentan), a bez wodoru w tej temperaturze podlegał silnym rozkładom. Przypuszczają więc wymienieni wyżej dwaj badacze, że w jednym wypadku wodór działa rozszczepiająco, a w drugim przeciwnie chroni drobinę.

W próbach wstępnych katalitycznego hydrowania wypróbowano szereg pierwiastków jak żelazo, nikiel, kobalt, chrom, tungsten, wanad, węgiel (aktywny), tytan, glin, cynk, kadm i sód w formie metali bądź też tlenków albo chlorków, siarczków lub wodorków i ostatecznie przekonano się, że stosunkowo najlepsze rezultaty daje molibden w formie tlenku a szczególnie jako siarczek. W tablicy III przytoczono dwie serje z których jedną wykonano przy uży-

[11]) J. Inst. Petroleum Tech. **11**, 36 (1925).
[12]) Brennstoff Chem. **10**, 203 (1929).

TABLICA III.

Katalityczne hydrowanie parafiny. Serje temperatur.

	serja 7;				serja 8				
Nr. doświadczenia;	**42**	**44**	**43**	**20**	**56**	**55**	**54**	**57**	**53**
Katalizator	4% kataliz. *NM* (molibden-nikiel)				4% katalizatora *SM* (siarczek molibdenu)				
% wodoru	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54	4.54
Ciśnienie począt. *atm* .	90	92	90	90	90	90	90	90	90
Ciśnienie maksymalne .	235	233	225	223	224	218	224	226	233
„ po reakcji .	68	52	48	46	72	60	55	49	48
Czas reakcji w *min* . .	70	70	68	75	68	70	67	68	73
Temperatur reakcji . .	453^0	456^0	458^0	460^0	421^0	430^0	437^0	442^0	449^0
„ maksymal.	458^0	460^0	465^0	464^0	425^0	432^0	439^0	450^0	452^0
Oleju otrzym. % wag.	98,3	80,6	71,9	61,6	95,4	89,5	81,2	77,1	68,4
„ „ D_{15} . .	0,751	0,706	0,700	0,695	0,749	0,716	0,702	0,683	0,683
Barwa	bezbarwna	bezbarw.	bezbarw.	bezbarw.	bezbarwna	bezbarw.	bezbarw.	bezbarw.	bezbarw.
Gęstość gazu	0,155	0,241	0,303	0,418	0,130	0,175	0,242	0,284	0,307
Wydatek benzyn do 200^0	33,2%	47,8%	47,1%	42,9%	33,1%	50,8%	54,9%	57,3%	51,2%
„ benz. w absorb.	2,9%	5,2%	5,6%	5,0%	2,4%	4,8%	5,1%	7,9%	7,3%
„ pozostałości .	62,1%	27,4%	18,9%	12,8%	59,7	33,4%	20,8%	10,9%	8,7%
„ koksu . . .	ślad	ślad	ślad	ślad	niema	niema	niema	niema	niema
Straty przy hydrowaniu	1,7%	19,4%	28,1%	38,4%	4,6%	10,5%	18,8%	22,9%	31,6%
„ „ rektyfik. .	0,1%	0,2%	0,3%	0,9%	0,2%	0,5%	0,4%	1,0%	1,2%
Benzyna D_{15}	0,708	0,687	0,686	0,691	0,689	0,690	0,686	0,686	0,683
„ olefin . . .	0%	1%	0,5%	1%	1,5%	2%	1,5%	1%	1%
„ aromatów . .	5,5%	3%	4,5%	4,5%	6,5%	6%	5,5%	5%	5,5%
„ pkt. anilin . .	$70,0^0$	$69,5^0$	$69,2^0$	$68,7^0$	$71,8^0$	$71,8^0$	$71,1^0$	$70,9^0$	$69,2^0$
Pozostałość D_{15} . . .	0,791	0,776	0,777	0,780	0,796	0,779	0,788	0,784	0,786
„ krzepnie . .	$+34^0$	$+19^0$	$+13^0$	$+13^0$	$+34^0$	$+24,5^0$	$+17^0$	$+8^0$	$+3^0$
„ barwa . .	bezbarw.	żółtawa	żółta	żółta	żółta	żółtawa	żółta	żółta	żółta
Benzyna destyl. Englera:									
począt. dystyl. .	38^0	31^0	30^0	38^0	31^0	33^0	33^0	32^0	30^0
do 70^0 . . .	11%	20%	23%	20%	20%	22%	26,5%	29%	34%
„ 105^0 . . .	34%	46%	49%	50%	46%	48%	52,5%	58%	60%
„ 140^0 . . .	61%	68,5%	71%	75%	72%	70,5%	74%	79%	79,5%
„ 180^0 . . .	88%	88,5%	90%	93,5%	91,5%	90%	91%	93%	93%
„ 200^0 . . .	95%	—	—	97%	—	94,5%	—	—	—
koniec dystyl. .	214^0	199^0	199^0	210^0	195^0	204^0	199^0	195^0	192^0
straty	1%	4,5%	4%	1%	3,5%	3,5%	3%	3,5%	3,5%
Pozostałość dyst. Englera:									
począt. dystyl. .	225^0	208^0	209^0		201^0	215^0	214^0	203^0	
10% przy . .	253^0	230^0	227^0		240^0	236^0	235^0	217^0	
50% „ . .	340^0	279^0	266^0		—	310^0	289^0	257^0	
90% „ . .	—	—	349^0		—	—	—	345^0	
do 350^0 . . .	54%	85%	91%		39%	71%	80,5%	94%	

ciu tlenku molibdenu z małą ilością tlenku niklu i drugą z siarczkiem molibdenu. Katalizator niklo-molibdenowy (*NM*) dla serji 7 składał się z 5% NiO i 23% MoO_3 osadzonych na magnezji. Magnezję nasycono małą ilością roztworu azotanu niklu, a następnie molibdenianu amonowego, wysuszono i miernie wyprażono aż do rozkładu azotanu. Analiza wykazała: MoO_3 22,7% NiO 4,9% Al_2O_3 4,0% i MgO 68,2%. Dla serji 8 przygotowano katalizator siarko-molibdenowy (*SM*) przez strącenie siarkosoli kwasem solnym na ziemi odbarwiającej „Alsil", przemycie i suszenie w 105^0 w próżni. Katalizator ten zawierał 35% MoS_3.

Doświadczenia obu seryj katalitycznych zostały przeprowadzone w różnych temperaturach. Działanie katalizatorów jest wybitnie uwodorniające. Porównując własności produktów hydrogenacji katalitycznej z produktami hydrogenacji niekatalitycznej, przeprowadzonej w serji 1 w identycznych warunkach (czas, ciśnienie pocz. i % wodoru) na pierwszy rzut oka widoczna jest zniżka ciężarów gatunkowych wszystkich produktów płynnych i zmniejszenie się ilości węglowodorów nieparafinowych tak w benzynie (patrz oznaczenia olefin, aromatów i punktu anilinowego), jak i w pozostałości (wysokie punkty krzepnięcia przy stosunkowo niskich granicach wrzenia).

Drugim skutkiem użycia katalizatorów są zmienione wydajności optymalne benzyny. Bez katalizatora (w serji pierwszej) otrzymane optimum wynosiło 53,6% benzyny, podczas gdy katalizator tlenowy niklo-molibdenowy *NM* (serja 7) dał 47,8% a siarko-molibdenowy *SM* (serja 8) 57,3% benzyny. Wydajności te są dosyć zbliżone do siebie, jednak odchylenia przekraczają

granice błędu eksperymentalnego, tak że należy je przecież przypisać wpływom katalizatorów. Celem sprawdzenia tych wydajności wykonano w każdej serji jeszcze po kilka doświadczeń (nie umieszczono ich, aby nie przeciążać i tak zbyt obszernych tablic), ale nie zdołano przekroczyć podanych wyżej wydatków. Katalizator *SM* serji 8 zwiększa więc wydatek benzyny z parafiny, natomiast tlenowy katalizator niklo-molibdenowy (*NM*) wpływa ujemnie na sposób rozpadu parafiny, gdyż daje mniej benzyny, a wydziela ślady węgla, które osadzają się na katalizatorze[13]). Katalizator ten jednak daje produkty jaśniejsze, co zaobserwowane zostało na olejach naftowych.

Optima benzynowe nie leżą w tej samej temperaturze we wszystkich trzech omawianych serjach. W serji 1 optimum leży około 460° w serji 7 w 456°, a w serji 8 najniżej, bo w 442°.

Wpływ katalizatora uwidocznia się więc 1) w obniżce temperatury optymalnej hydrowania, 2) w silniejszem uwodornieniu i 3) w cokolwiek zmienionych wydatkach poszczególnych frakcyj, a więc i benzyn.

Katalityczne hydrowanie węglowodorów naftenowych i aromatycznych.

Na przykładzie parafiny, jako przedstawicielki grupy węglowodorów nasyconych łańcuchowych zbadaliśmy wpływ różnych czynników na proces hydrogenacji. Z kolei przechodzimy do przedstawicieli innych grup, a to naftenów (dekalina) i aromatycznych (dwufenyl, naftalin i antracen).

Wykonano po jednym eksperymencie dla każdego węglowodoru, stosując w porównaniu z parafiną ze względu na ich bardziej nienasycony charakter większą ilość wodoru i katalizatora (MoS_3). Temperatury reakcji dobrano wzorując się na temperaturach optymalnych dla olejów naftowych (naftenowych) lub pochodzących z krakingu. Dekalinę hydrowano w 467°, a węglowodory aromatyczne w 480°.

Dekalina użyta do hydrowania miała następujące własności: $D_4^{20} = 0{,}8850$, $n_D^{20} = 1.4774$. w dystylacji Englera miała pocz. wrzenia 185°, a koniec 195°, w granicach 187° — 192° przeszło 90%. Warunki hydrowania: Temperatura reakcji 467° — 472°, 8% katalizatora siarko-molibdenowego; 9,5% wag. wodoru; czas reakcji 77 *min;* ciśnienie początkowe 100 *atm.* Przy ogrzewaniu ciśnienie wzrastało do maksymum 270 *atm*, które osiągnięto przy 465°. W czasie, gdy temperaturę reakcji utrzymywano na wysokości 467° z maksymalnemi wahaniami do 472°, ciśnienie spadało regularnie do 259 *atm*, wskutek nadwyżki reakcji uwodornienia nad reakcją rozpadu. Reakcja rozpoczęła się w opisanych warunkach już w okolicy 395°, jak widać z krzywej $p/(t^0+273^0)$ w odniesieniu do czasu ogrzewania (rycina 2). Pierwsza gałąź tej krzywej wznosi się do temperatury 395°, co prawdopodobnie stoi w częściowym związku z parowaniem dekaliny, a powyżej tej temperatury krzywa opada, co należałoby przypisać pękaniu pierścienia i absorbcji wodoru z wytworzeniem dziesięcio-węglowych homologów cykloheksanu.

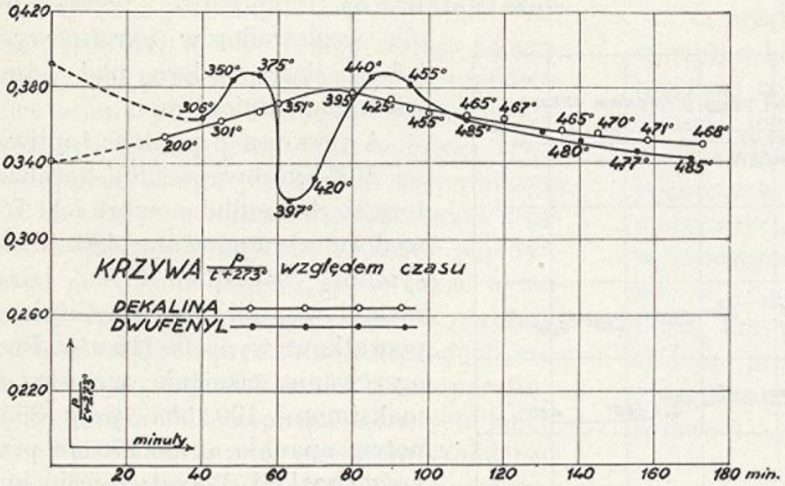
Po ostygnięciu ciśnienie wynosiło 82 *atm*, a gęstość gazu 0,1686. Otrzymano 83,2% płynu barwy białej $D_{15} = 0{,}7922$. Produkt ten poddano rektyfikacji dwukrotnej. Wyniki hydrowania podaje się w procentach wagowych.

Straty przy hydrowaniu	— 16,78% (gazy o gęstości 0,1686)		
„ rektyfikacyjne	— 3,58%		
Absorcja w C-aktywn.	— 3,32%	D_4^{20}	n_D^{20}
I fr. 32° — 75°	— 5,32%	0,6785	1,3833
II „ 75° — 130°	— 15,67%	0,7502	1,4170
III „ 130° — 155°	— 7,84%	0,7975	1,4408
IV „ 155° — 175°	— 28,48%	0,8402	1,4586
V „ 175° — 185°	— 9,83%	0,8587	1,4675
VI „ 185° — 195°	— 5,87%	0,8764	1,4778
Pozostał. > 195°	— 3,31%	0,9187	1,5123

W pierwszych czterech frakcjach wrzących od 32° — 175° oznaczono kwasem siarkowym 86%-wym zawartość olefin, kwasem 99 — 100%-owym ilość aromatów i olefin i punkt anilinowy po absorbcji aromatów. Znaleziono 1,5% „olefin", 8,5% aromatycznych, a punkt anilinowy wynosił 45,7°. Stwierdzono też, że frakcja IV (155° — 175°) jeszcze w — 70° nie krzepnie. Dekalina ulega więc trudniej rozpadowi termicznemu niż parafina dając gazy i produkty płynne. W podanych warunkach koksu nie było. W produktach płynnych znajdują się głównie nafteny,

[13]) Przyczyną wydzielania węgla jest prawdopodobnie nikiel.

pochodne cykloheksanu, jedynie we frakcji najlżejszej przeważają parafiny. Frakcja 155° — 175° to w głównej masie cykloheksany z bocznymi łańcuchami czterowęglowemi, powstałe z dekaliny przez pęknięcie jednego pierścienia, n. p. metylo-propylo lub dwu etylo-cykloheksan. Wskazują na to ciężar gatunkowy, współczynnik załamania światła i punkt anilinowy[14]). W pozostałości naftalinu nie znaleziono. (Próba pikrynianowa negatywna).



Rycina 2.

Dwufenyl o punkcie topliwości 70,5° hydrowano w temperaturze 480° (maksymalnie 485°) w obecności 11,7% wag. wodoru i 8% katalizatora siarkomolibdenowego. Czas reakcji wynosił 70 *min*. Ciśnienie początkowe 115 *atm;* maksymalne 280 *atm* osiągnięto w temperaturze 476°. W czasie trwania reakcji (w 480°) ciśnienie spadało regularnie do 260 *atm*. Ciekawy przebieg krzywej $p/(t^0 + 273^0)$ podaje rycina 2. Wskazuje ona, że już w 370° zaczyna się intensywne uwodornienie. Po ostygnięciu ciśnienie wynosiło 88 *atm*, a gaz po reakcji miał gęstość 0,1240.

Otrzymano około 93% płynu [15]) barwy białej, który już w 30° wydzielał kryształy niezmienionego dwufenylu.

Produkt hydrowania rektyfikowano z kolumną, przyczem otrzymano jako dystylat jednę frakcję wrzącą w granicach 68° — 90° w ilości 25,8% na materjał wyjściowy, oraz

[14]) Próbka tej frakcji wykazała w 100%-owym kwasie siarkowym absorbcję 11%, a punkt anilinowy po absorbcji 45,8°.

[15]) Część produktu w formie krystalicznej została w autoklawie i trudno ją było wydobyć ilościowo.

jako pozostałość niezmieniony dwufenyl. Dystylat miał $D_4^{20} = 0{,}8248$ i zaczynał wydzielać kryształy w — 10°, a w — 40° stanowił już całkowicie śnieżną masę, przepojoną małą ilością cieczy. Analiza chemiczna wykazała 1% „olefin" i 61% aromatów. Punkt anilinowy po absorbcji kwasem siarkowym wynosił 32,0°. Część dystylatu znitrowano i przemyto kwasem siarkowym, celem usunięcia aromatów (benzolu). Pozostałe węglowodory miały $D_4^{20} = 0{,}7516$ i $n_D^{20} = 1{,}4134$. Powyższe własności wskazywały na obecność obok benzolu i cykloheksanu także pewnych ilości metylocyklopentanu z wykluczeniem węglowodorów parafinowych (niski punkt anilinowy). Dla stwierdzenia metylocyklopentanu węglowodory pozbawione benzolu rektyfikowano bardzo powoli w mikrokolumnie Widmera; pierwsze 50% rektyfikatu przeszło w 68°—73° i miało $n_D^{20} = 1{,}4099$ i punkt anilinowy 32,2°. Można więc uważać obecność metylocyklopentanu za udowodnioną[16]).

Dwufenyl daje więc w reakcji hydrowania benzol, cykloheksan i metylocyklopentan. W opisanych wyżej warunkach hydrowanie idzie trudno, w przybliżeniu otrzymano: 70% niezmienionego dwufenylu, 15% benzolu, 6% cykloheksanu, 4% metylocyklopentanu.

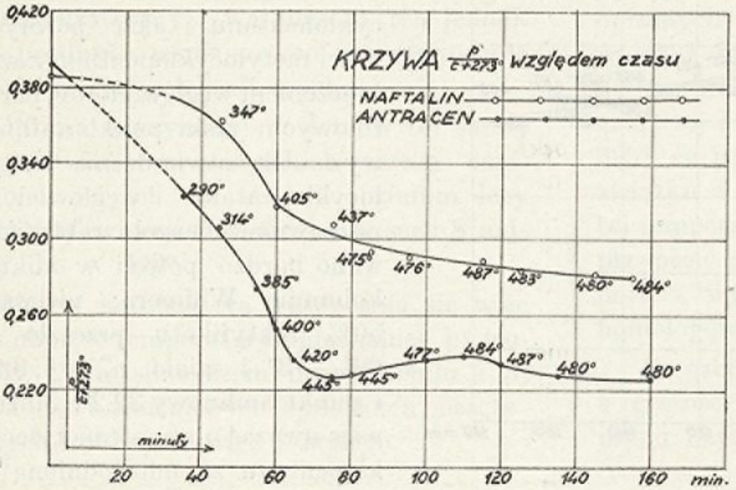
Naftalen (do oznaczeń molekularnych punkt topl. 80°) hydrowano z 8% katalizatora siarko-molibdenowego i 11,6% wag. wodoru w temperaturze 480° (maksymalny skok temperatury wynosił 487°). Czas reakcji wynosił 70 *min*. Ciśnienie początkowe wynosiło 115 *atm*. Przy ogrzewaniu ciśnienie wzrastało i w 456° osiągnęło maksymum 222 *atm*, przez czas, gdy autoklaw był trzymany w temperaturze reakcji ciśnienie spadało i przy końcu wynosiło 212 *atm*. Krzywa $p/(t^0 + 273^0)$ (rycina 3) opada cały czas, co dowodzi, że uwodornienie naftalenu następuje już w stosunkowo niskich temperaturach. Spostrzeżenie to znaj-

[16]) Dotychczasowa literatura podaje jako jedyny produkt hydrowania dwufenylu wyłącznie benzol: Orłow, Ber. **60**, 1950 (1927). Ipatiew, Ber. **60**, 1963 (1927); Hofmann i Lang, Brennstoff-Chem. **10**, 203 (1929).

duje poparcie w pracy G. Hugel[17]), który stwierdził, że naftalen już w temperaturze 200⁰ wobec *NaOH* uwodornia się na tetralinę.

Po ostygnięciu autoklawu ciśnienie wynosiło 68 *atm* a gaz miał gęstość 0,1333 wobec 0,0933 gęstości wodoru używanego do hydrowania. Zostało zatem zaabsorbowanych ponad 4,7% wag. wodoru.

Otrzymano 96,0% płynu żółtego o fluorescencji zielonej i ciężarze gatunkowym 0,938/15. W rektyfikacji rozdzielono ten produkt na następujące frakcje:



Rycina 3.

fr. I.	36⁰ — 130⁰ —	4,84% —	0,7895	20⁰/4⁰
„ II.	130⁰ — 175⁰ —	7,83% —	0,8587	20⁰/4⁰
„ III.	175⁰ — 185⁰ —	3,86% —	0,8820	20⁰/4⁰
„ IV.	185⁰ — 195⁰ —	17,13% —	0,9110	20⁰/4⁰
„ V.	195⁰ — 208⁰ —	47,13% —	0,9586	20⁰/4⁰
Pozostałość	208⁰ —	17,02% —	0,9965	20⁰/4⁰
Straty rektyfikacyjne	—	2,19%		

Przeprowadzono też analizę chemiczną niektórych frakcyj:

Frakcje:	I i II (36⁰—175⁰)	IV. (185⁰—195⁰)	V. (195⁰—208⁰
„Olefin"	1%	1%	1%
„Aromatycznych"	62,5%	81,5%	98%
Punkt anilinowy po absorbcji	36,3⁰	44,2⁰	—
n_D^{20} „	—	1,4585	—

Pozostałość powyżej 208⁰ płynna w temperaturze pokojowej wydziela w 0⁰ kryształy naftalenu niezmienionego.

W produktach hydrowania naftalenu widzimy więc przewagę aromatów, w grupie węglowodorów nasyconych znajdują się głównie nafteny.

[17]) VIII Kongres chemji przemysłowej w Brukseli (1928)

Hydrowanie naftalenu i antracenu zostało już obszernie opracowane przez wielu badaczy[18]) i dlatego nie wchodzimy bliżej w stronę teoretyczną, a tylko podkreślamy fakty interesujące nas:

Naftalen daje do 70% węglowodorów wrzących do 200⁰ składających się głównie z węglowodorów aromatycznych; pozatem znajdujemy i nafteny. Jako warunki do tak dalekiego uwodornienia (ponad 4,.7% wag wodoru zostało zaabsorbowanych) i rozpadu służą katalizator, temperatura, wyższa niż dla węglowodorów parafinowych i duża ilość wodoru pod odpowiedniem ciśnieniem.

Antracen o punkcie topliwości 213⁰ hydrowano z 8% katalizatora siarkomolibdenowego i 11,7% wodoru w temperaturze 480⁰ (maksymalne wahanie 487⁰). Czas reakcji wynosił 70 *min*. Ciśnienie początkowe wynosiło 115 *atm*. Przy ogrzewaniu ciśnienie wzrosło do maksimum 190 *atm* przy 355⁰, potem opadało aż do 170 *atm* przy końcu reakcji. Po ostygnięciu manometr wykazał 54 *atm*, a gaz po reakcji miał gęstość 0,1996, conajmniej więc 6,2% wagowych wodoru uległo absorbcji.

Antracen podobnie jak naftalen był badany wielokrotnie[19]) to też ograniczymy się do częściowego tylko przedstawienia naszych wyników. Otrzymano 91,9% płynu ciemnowiśniowej barwy, fluorescencji zielonej bardzo silnej $D_{15} = 0,9706$. Koksu nie znaleziono. W rektyfikacji otrzymano 16,2% frakcji bezbarwnej wrzącej od 31⁰ — 200⁰ o następujących własnościach: $D_4^{20} = 0,8281$; olefin 1%, aromatów 50⁰, punkt anilinowy po absorbcji wynosił 44,8⁰.

Pozostałość powyżej 200⁰ w dystylacji według Englera dała dystylat płynny, niekrystalizujący w niskich temperaturach i jako pozostałość powyżej 360⁰, asfalt miękki w ilości 5% licząc na pierwotny antracen.

[18]) Spilker i Zerbe, Z. angew. Chem. **39**, 997. 1138 (1926); Kling i Florentin, Bull. soc. chim. **41**, 864 i **42**, 920 (1927)- Ipatiew, Ber. **60**, 1963 (1927); Orłow i Lichaczew, Ber. **63**, 2179 (1930); Winter i Free, Brennstoffchem. **12**, 451 (1931); Hugel, l. c.

[19]) Odsyłamy do bibliografji podanej przy naftalenie.

Z krzywej $p/(t^0 + 273^0)$ na rycinie 3 widać, że antracen ulega bardzo prędko uwodornieniu. W opisanych warunkach daje on około 8% gazów, 14,9% frakcji ciekłej, wrzącej do 200° (benzyny) składającej się w połowie z aromatów i naftenów oraz 75,8% pozostałości o ciężarze gatunkowym zbliżonym do 1.

Rozpatrując wyniki katalitycznego hydrowania węglowodorów czystych widzimy, że najłatwiej degraduje się parafina (około 445°) z kolei dekalina, (przedstawiciel naftenów), której w 467° 16,5% zostaje zdegradowane do gazu, a najtrwalsze są węglowodory aromatyczne. U węglowodorów aromatycznych obserwujemy fakt wybitnej trwałości pojedyńczego pierścienia: najtrwalszym jest dwufenyl, a antracen najsłabszym z pośród badanych aromatów. Trwałość pojedyńczego pierścienia uwydatnia się także w znikomej wprost ilości węglowodorów parafinowych w ciekłych produktach degradacji aromatów. Gazy t. j. niskomolekularne parafiny, są wynikiem odszczepienia bocznych łańcuchów, powstałych przy pęknięciu skondensowanych pierścieni w naftalenie i antracenie (dwufenyl nie dał prawie żadnych gazów).

Hydrowanie olejów naftowych.

Po zbadaniu sposobu, w jaki hydrują się węglowodory czyste różnych klas, przechodzimy teraz do rozpatrzenia sposobu hydrogenacji olejów naftowych t. j. mieszanin naturalnych. Poddano badaniu następujące materjały: 1) Naftę 0,836 z ropy Urycz, 2) Olej gazowy 0,880 z ropy Schodnica, 3) Pozostałość bezparafinową 0,935 z ropy Pereprostyna, 4) Olej krakowy 0,954 z dystylacji systemu Cross'a, 5) Asfalt bezparafinowy.

Wszystkie te materjały pochodziły z rop bezparafinowych, względnie niskoparafinowych z sąsiadujących z sobą miejscowości Urycz, Schodnica i Pereprostyna. Charakterystyczną cechą tych olejów jest wysoka zawartość węglowodorów cyklowych i co za tem idzie wysoki ciężar gatunkowy.

Nafta. Tablica IV przedstawia rezultaty hydrowania nafty 0,836. Materjał wyjściowy miał następujące własności:

D_{15} — 0,836			
Pochodzenie: z ropy Urycz		Dystylacja Englera:	
Barwa:	żółtawa,	Początek dystylacji	198°
		do 200° dystyluje	1%
Fluorescencja:	niebieska,	do 220° „	56%
Zawiera olefin	3,5%	„ 250° „	93%
„ aromat.	22,5%.	Koniec dystylacji	267°

Produktu hydrowania nie rektyfikowano jak zwykle, gdyż przedstawiał on produkt lekki, bezbarwny, przypominający benzynę, ale wprost badano jego własności i granice wrzenia.

Na przykładzie nafty widocznym jest duży wpływ katalizatora *SM* na obniżeniu temperatury rozkładu (por. dośw. 70 i 63). Natomiast jego działanie uwodorniające ogranicza się tu przeważnie tylko do wysycania pękniętych wiązań. Ilość węglowodorów aromatycznych jest tu ta sama co i w materjale wyjściowym. Nasuwa się więc przypuszczenie, że w tym wypadku reakcja spowodowała mniej lub więcej daleką degradację drobin, tworząc pewną ilość gazów, a pozostawiając nienaruszone pierścienie aromatyczne (benzolowe?).

Tablica IV.

Hydrowanie nafty 0,836.

Nr. doświadczenia	70	62	61	63
% katalizatora	—	4%*SM*	4%*SM*	8%*SM*
% wodoru	8,6	5,45	5,45	8,6
Ciśnienie począt. *atm.*	100	100	100	100
„ maksym.	268	263	253	249
„ po reakcji	88	67	60	65
Czas reakcji w *min.*	70	66	70	62
Temperatura reakcji	460°	455°	462°	458°
„ maksymalna	467°	460°	464°	464°
Gazu gęstość	0,177	0,201	0,340	0,211
koksu	—	—	—	—
Oleju otrzym. wag. %	86,4%	82,5%	77,9%	80,0%
„ „ D_{15}	0,794	0,753	0,746	0,734
„ „ barwa	biała	biała	biała	biała
„ „ fluoresc.	niebieska,	niebieska	niebieska	—
„ „ olefin	4%	1%	1,5%	0,5%
„ „ aromatów	22,5%	20%	23%	20%
„ „ punkt anilin.	59,3°	61,3°	58,3°	60,8°
Dystylacja Englera				
„ „ pocz. dystyl.	35°	27°	27°	30%
„ „ do 70°	5%	11%	14%	16%
„ „ „ 105°	13,5%	28%	33%	39%
„ „ „ 140°	24,5%	44,5%	52%	60%
„ „ „ 180°	42%	62,5%	69%	77%
„ „ „ 200°	55,5%	73,5%	77%	84%
„ „ „ 220°	74%	83%	83%	88%
„ „ koniec dyst.	271°	256°	245°	234°
„ „ straty	7,5%	8,5%	11%	8,5%

Duże straty przy dystylacji Englera tłumaczą się tem, że w płynnym produkcie hydrowania była rozpuszczona wielka ilość dzikich gazów.

Przy hydrogenacji katalitycznej nafty końcowy punkt wrzenia jest niższy niż w materjale wyjściowym, co wskazuje na nieobecność zjawiska polimeryzacji.

Olej gazowy. Drugą z kolei badaną frakcją ropną był olej gazowy o podanych niżej własnościach:

D_{15}	0,880		
Pochodzi z ropy:	Schodnica		
Barwa:	brunatna,	Dystylacja Englera:	
		pocz. dystyl.	233°
Fluorescencja:	niebieska		
Wiskoza E_{20}	174	do 250°	2%
Stygność	— 18° płynny	„ 272°	10%
Zawiera: olefin	3%	„ 300°	48%
„ aromat.	31%	„ 302°	50%
Zapalność	110°	„ 350°	90%

Olej ten hydrowano bez katalizatora z 5,1% wodoru w różnych temperaturach. Tablica V nie wymaga bliższych objaśnień w zakresie reakcji rozpadu. Natomiast na pierwszy rzut oka niejasny jest przebieg uwodornienia: ze wzrostem temperatury wzrasta ciężar gatunkowy benzyny i pozostałości oraz ilość węglowodorów aromatycznych. Nie znaczy to jednak, że reakcja uwodornienia słabnie lub że zachodzą tu zjawiska kondensacji, a przypisać to raczej należy skomplikowanemu składowi materjału wyjściowego, albowiem w oleju gazowym znajdują się węglowodory parafinowe, naftenowe i aromatyczne o różnej trwałości termicznej. Najgłębszej degradacji ulegają w mieszaninie naturalnej najsłabsze termicznie węglowodory parafinowe; w wyższej temperaturze ulegają one rozpadowi nawet do drobin gazowych. Natomiast węglowodory aromatyczne przez utratę łańcuchów bocznych tworzą częściowo drobiny wrzące w granicach wrzenia benzyny. W ten sposób wytłumaczyć można fakt, że ze wzrostem temperatury hydrowania wzrasta w benzynie ciężar gatunkowy i zawartość węglowodorów aromatycznych. Także w pozostałości dokonuje się koncentracja trwalszych termicznie węglowodorów aromatycznych, stąd też wzrasta jej ciężar gatunkowy mimo obniżenia granic wrzenia. Analiza chemiczna tych pozostałości i benzyn wykazała, że ze wzrostem temperatury wzrasta wprawdzie zawartość procentowa aromatów, jednak ich ilość absolutna ma raczej tendencję spadania.

Nr. dośw.	Temperatura reakcji	W benzynie aromatów		W pozostałości aromatów		Sumarycznie aromatów % na olej gazowy
		% na benzynę	na olej gazowy	% na pozostał.	% na olej gazowy	
28	458°	12	4,2	46	23,5	27,7
29	470°	14	5,8	57	22,2	28,0
31	478°	16	6,5	66	20,5	27,0

Pierwotny olej gazowy zawiera 31% aromatów; widzimy więc, że po hydrowaniu ilość absolutna tych węglowodorów spada, a w każdym razie zjawisk kondensacji nie obserwujemy.

Pozostałość. Następnym materjałem, który badano była pozostałość z ropy pereprostyńskiej o następujących własnościach:

D_{15}	0,935	Dystylacja Englera:
Pochodzi z ropy	Pereprostyna	początek dystyl. 292°
Barwa	czarna	do 300° 0,5%
Wiskoza $E_{50°}$	9,76	„ 350° 19%
Stygność	— 16°	
Zapalność	173°	
Asfalt twardy wedle Holdego 0,47%		

Pierwsze trzy doświadczenia (32, 33 i 34) stanowią niekatalityczną serję temperatury. Reakcje zachodzą tu analogicznie jak w wypadku oleju gazowego, materjał ten jednak jest bardziej odporny na działanie temperatury, niż olej gazowy z ropy schodnickiej, ropa pereprostyńska bowiem posiada w większym stopniu budowę pierścieniową i prawdopodobnie stąd jej większa trwałość termiczna.

W produktach reakcji znajdujemy tu koks, którego ilość wzrasta w miarę intenzyfikacji reakcyj rozpadu. W przypadku użycia katalizatora *NM*, który ułatwia uwodornienie, obserwujemy zmniejszenie się ilości koksu i obniżenie się ciężaru gatunkowego pozostałości, oraz odbarwienie materjału pierwotnego czarnego do barwy żółtej. Tak benzyna, jak i pozostałość hydrowana jakkolwiek z początku są barwy jasnej (bezbarwna, względnie żółta), z biegiem czasu ciemnieją. Zapobiec można zmianie barwy przez lekkie przemycie kwasem siarkowym i zneutralizowanie ługiem; po lekkiej rafinacji produkty stają się trwałe.

Olej krakowy. Przechodzimy z kolei do oleju krakowego. Ciężką pozostałość otrzymaną przy krakowaniu oleju gazowego borysławskiego w aparacie Cross'a, przedysty-

TABLICA V.

Hydrowanie oleju gazowego 0,880 i pozostałości 0,935.

	Olej gazowy 0,880			Pozostałość 0,935					
Nr. doświadczenia:	**28**	**29**	**31**	**32**	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**
% katalizatora	—	—	—	—	—	—	4% *NM*	4% *NM*	8% *NM*
% wodoru	5,0	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	11,4
Ciśnienie pocz. *atm* .	98	100	100	100	100	100	100	100	115
„ maksymal. .	245	260	260	248	248	250	245	240	263
„ po reakcji .	70	68	63	82	73	68	68	56	82
Czas reakcji w *min* .	70	68	72	67	73	63	72	65	120
Temperatura reakcji .	458°	470°	478°	460°	471°	480°	465°	480°	470°
„ maksymal.	463°	480°	483°	462°	475°	482°	470°	483°	478°
Oleju otrzym. % wag. .	87,7	83,9	77,1	93,2	90,0	85,2	92,0	82,2	68,1
„ „ D_{15} . .	0,816	0,806	0,799	0,868	0,845	0,833	0,844	0,825	0,808
„ „ barwa .	żółtawa	żółtawa	żółtawa	brunatna	brunatna	brunatna	wiśniowa	pomarań.	żółta
„ „ fluoresc.,	niebieska	niebieska	niebieska	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona
Gazu gęstość	0,227	0,248	0,316	0,157	0,210	0,250	0,213	0,315	0,190
Wydatek benz. do 200°	34,5%	41,3%	40,8%	21,0%	32,0%	36,8%	29,6%	37,5%	30,6%
„ „ w absorb.	1,8%	2,1%	4,4%	1,9%	3,5%	4,3%	2,6%	2,1%	2,3%
„ pozostałości. .	50,9%	39,0%	31,1%	69,6%	54,0%	43,9%	59,4%	41,9%	33,6%
„ koksu . . .	—	—	—	ślad	0,3%	0,6%	ślad	ślad	ślad
Strat przy hydrowan. .	12,3%	16,1%	22,9%	6,8%	9,7%	14,2%	8,0%	17,8%	31,9%
„ „ rektyfikacji .	0,5%	1,5%	0,8%	0,7%	0,5%	0,2%	0,4%	0,7%	1,6%
Benzyna D_{15} . . .	0,728	0,731	0,739	0,728	0,731	0,731	0,731	0,731	0,741
„ olefin . . .	4,5	4%	4%	6,5%	6%	5%	2%	2%	1,5%
„ aromatów . .	12%	14%	16%	13%	9%	11%	9%	10,5%	12
„ punkt anilin. .	63,1°	60,4°	58,5°	65,4°	63,8°	62,0°	64,5°	62,3°	61,7°
Pozostałość D_{15} . .	0,905	0,929	0,943	0,935	0,958	0,980	0,934	0,956	0,917
„ krzepnie .	—18° pł	—18° pł	—18° pł	—18° pł	—18° pł	—18° pł	—18° pł	—18 pł	—18° pł
„ barwa . .	żółta	żółta	żółta	ciemna	ciemna	ciemna	brunatna	pomarań.	żółta
Benzyna dyst. Englera:									
począt. dystyl.	36°	33°	33°	32°	33°	35°	39°	37°	33°
„ do 70° . .	15%	17%	17%	11%	14%	15%	11%	15%	15%
„ „ 105° . .	37,5%	41,5%	42,5%	35,5%	38,5%	39%	33%	41%	40,5%
„ „ 140° . .	64%	64%	68%	65%	66%	64%	60%	67%	65,5%
„ „ 180° . .	87%	85%	88%	90%	91%	86,5%	86,5%	89%	90%
„ „ 200° . .	92%	90%	93%	94%	96%	92,5%	93,5%	95%	95%
„ koniec dystyl. .	220°	227°	216°	204°	206°	208°	215°	204°	204°
„ straty	3,5%	4%	3%	3%	2%	4%	2,5%	1,5%	1%
Pozostał. dyst. Englera:									
począt. dystyl. .	210°	214°	215°	206°	217°	215°	218°	216°	212°
10% przy . . .	235°	234°	235°	245°	239°	243°	245°	239°	230°
50% „	272°	269°	266°	335°	320°	320°	320°	302°	284°
90% „	322°	320°	322°	—	—	—	—	—	—
do 350° . . .	95%	96%	98,5%	56%	62,5%	64,5%	66%	72%	82%

lowano z parą wodną do asfaltu. Dystylat z początku żółty, szybko ciemniejący na powietrzu, stanowił wyjściowy materjał do hydrowania. Jego własności przedstawia poniższa tabelka:

D_{15}	0,954	Dystylacja Englera:	
Barwa	czarna	początek dystylacji	200°
Wiskoza E_{50}	2,45°	do 250°	4%
Stygność	— 15°	„ 268°	10%
Zapalność	115°	„ 300°	29%
Zawiera: „olefin"	24%	„ 334°	50%
„ aromatów	45%	„ 350°	60%

Olej krakowy hydrowano wobec katalizatorów *NM* i *SM* z 5,2% wodoru. Ponieważ jednak ta ilość wodoru okazała się za mała (patrz w dośw. 59 wielki spadek ciśnienia po reakcji i stosunkowo wysoką gęstość gazu), a warunki rozpadu termicznego były niedostateczne, przeto wykonano jeszcze dwa doświadczenia (45 i 60) w poprzedniej temperaturze, zdwajając mniejwięcej czas, ilość wodoru i katalizatora. Wpływ poszczególnych czynników zbadaliśmy już poprzednio na przykładzie parafiny, a tu szło raczej o porównanie działania obydwu katalizatorów i o pewne zbliżenie się do optimum wydatku benzyny. Wpływ katalizatorów staje się widoczny przy zestawieniu doświadczeń wspomnianych z doświadczeniem 50 bez katalizatora. Powyżej 480° nie przeprowadzano doświadczeń z obawy na wytrzymałość autoklawu.

Na oleju krakowym, jako na materjale wybitnie nienasyconym widzimy jasno wpływ katalizatorów. Wpływ ten uwidocznia się nietylko w głębszem uwodornieniu materjału, ale i w intensyfikacji reakcji rozpadu. Zjawisko uwodornienia obserwujemy na silnej

TABLICA VI.
Hydrowanie oleju krakowego 0,954 i asfaltu.

	Olej krakowy 0,954							Asfalt
Nr. doświadczenia:	50	38	58	39	59	45	60	46[1])
% katalizatora	—	4% *NM*	4% *SM*	4% *NM*	4% *SM*	8% *NM*	8% *SM*	8% *NM*
% wodoru	10,3	5,2	5,2	5,2	5,2	11,8	11,8	11,4
Ciśnienie pocz. *atm*	100	100	100	100	100	115	115	115
„ maksymal.	257	215	230	222	215	288	260	287
„ po reakcji	85	55	56	52	48	73	69	85
Czas reakcji w *min*	135	70	70	70	70	135	137	68
Temperatura reakcji	480°	470°	458°	482°	480°	482°	478°	475°
„ maksymal.	489°	473°	462°	489°	485°	490°	485°	482°
Oleju otrzym. % wag.	86,2	91,4	92,3	83,3	83,1	77,7	74,1	79,9
„ „ D_{15}	0,893	0,875	0,861	0.868	0,850	0,806	0,809	0,867
„ „ barwa	pomarań.	jasno-żółta	pomarań.	jasno-żółta	pomarań.	żółtawa	pomarań.-żółta	brunatna
„ „ fluoresc.	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona
Gazu gęstość	0,181	0,253	0,197	0,327	0,362	0,263	0,260	0,198
Wydatek benzyny do 200°	23,8%	26,0%	25,6%	28,0%	36,3%	44,3%	50,4%	27,0%
„ „ w absorber.	2,9%	1,8%	1,5%	2,3%	2,7%	2,5%	2,9%	2,2%
„ pozostałości	58,9%	63,1%	64,7%	51,8%	43,5%	30,1%	19,7%	49,3%
„ koksu	ślady	ślady	—	ślady	—	ślady	—	~ 1,0%
Strat przy hydrowan.	13,8%	8,6%	7,7%	16,7%	16,9%	22,3%	25,9%	19,1%
„ „ rektyfikacji	0,6%	0,5%	0,5%	1,2%	0,6%	0,8%	1,1%	1,4%
Benzyna D_{15}	0,756	0,760	0,759	0,760	0,763	0,757	0,787	0,752
„ olefin	4,5%	2%	2%	1%	4%	2%	4%	7%
„ aromatów	21%	22%	25%	27%	28%	29%	37%	13,5%
„ punkt anilin.	61,5°	62,3°	61,5°	60,2°	58,3°	60,0°	55,5°	63,1°
Pozostałość D_{15}	0,985	0,950	0,924	0,967	0,976	0,954	0,952	0,979
„ krzepnie	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł	— 18° pł
„ barwa	ciemna	żółta	wiśniowa	żółta	wiśniowa	żółta	pomarań.	czarno-brunatna
Benzyna dystyl. Englera:								
począt. dystyl.	40°	40°	41°	35°	36°	36°	37°	
do 70°	10%	7,5%	8,5%	11%	11%	14%	13%	
„ 105°	34,5%	25,5%	31%	34%	36%	38,5%	39%	
„ 140°	61%	51%	60%	61%	63%	64,5%	65%	
„ 180°	86,5%	80,5%	86%	88%	88%	86,5%	88%	
„ 200°	95%	91%	94%	95%	93,5%	94%	95%	
koniec dystyl.	216°	226°	220°	218°	212°	215°	206°	
straty	1,5%	2%	2%	2%	3%	2%	2%	
Pozostałość dystyl. Englera:								
począt. dystyl.	218°	221°	208°	210°	211°	205°	205°	
10% przy	243°	237°	233°	228°	227°	218°	213°	
50% „	296°	281°	277°	272°	266°	253°	242°	
99% „	—	350°	350°	350°	353°	328°	330°	
do 350°	80%	90%	90%	90%	89%	96%	96%	

1) Dodatek 0,8% wody.

absorbcji wodoru (ponad 5% w dośw. 60) i na ciężarze gatunkowym pozostałości (dośw. 50, 45 i 60), a wzrost degradacji na wydatku ogólnym oleju i benzyny oraz na krzywych wrzenia benzyny i pozostałości. Przytoczone krzywe zależności $p/(t^0+273^0)$ od czasu (rycina 4) dla doświadczeń 50 i 60 wskazują, że uwodornienie zaczyna się w doświadczeniu 50, bez katalizatora poniżej 420°, a w doświadczeniu 60 z katalizatorem *SM* już w 295°.

Podana poniżej tablica VII składu chemicznego benzyny i pozostałości daje nam obraz zmian jakie zachodzą w materjale hydrowanym.

W wyjściowym materjale znajduje się 45% węglowodorów aromatycznych i 24% tak zwanych olefin t. j. węglowodorów alifatycznych i pierścieniowych posiadających wiązania etylenowe, n. p. typu styrolu. Po hydrowaniu zawartość olefin bardzo łatwo spada; prawdopodobnie przechodzą one w węglowodory nasycone lub aromatyczne z nasyconymi łańcuchami bocznymi. Natomiast węglowodory aromatyczne hydrują się trudno. Stąd też w eksperymencie 50 bez katalizatora olefiny spadają do 2.9%, a za wartość węglowodorów aromatycznych wzrasta pozornie w stosunku do oleju krakowego. Tłumaczyć ten fakt należy nie kondenzacją, ale uwodornieniem wiązań etylenowych tych potencjalnych aromatów typu wspomnianego wyżej styrolu.

W obecności katalizatorów następuje tak-

TABLICA VII.

Skład chemiczny produktów hydrowania oleju krakowego.

	Nr. eksperymentu	50	38	58	39	59	45	60
	Katalizator	—	4% *NM*	4% *SM*	4% *NM*	4% *SM*	8% *NM*	8% *SM*
	Temperatura	480°	470°	458°	482°	480°	482°	478°
	Czas w minutach	135	70	70	70	70	135	137
W benzynie, olefin	% na benzynę	4,5	2	2	1	4	2	4
W benzynie, olefin	% na ol. krakowy	1,1	0,5	0,5	0,3	1,5	0,9	2,0
W benzynie, aromatów	% na benzynę	21	22	25	27	28	29	37
W benzynie, aromatów	% na ol. krakowy	5,0	6,2	6,4	7,6	10,2	12,8	18,6
W pozostałości, olefin	% na pozostałość	3	2	0,5	1	1	1	1
W pozostałości, olefin	% na ol. krakowy	1,8	1,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,2
W pozostałości, aromatów	% na pozostałość	77	67	60	78	83,5	78	77
W pozostałości, aromatów	% na olej krakowy	45,4	42,2	38,8	40,4	36,3	23,5	15,2
Sumarycznie na olej krakowy	% „olefin"	2,9	1,8	0,8	0,8	1,9	1,2	2,2
Sumarycznie na olej krakowy	% aromatów	50,4	48,4	45,2	48,0	46,5	36,3	33,8

że dość znaczne uwodornienie węglowodorów aromatycznych, jednak aromaty w porównaniu z węglowodorami o wiązaniach etylenowych uwodorniają się znacznie trudniej.

Spadek ilości węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, oraz obniżenie granic wrzenia produktów dowodzi, że zjawisk kondenzacji i polimeryzacji w opisanym przykładzie hydrowania oleju krakowego niema, Opierając się na wynikach hydrowania pa. rafiny, gdzie powstawały drobne ilości węglowodorów nienasyconych i pierścieniowyc-h należy przyjąć, że w przypadku oleju krakowego wielkie ilości wodoru w obecności katalizatorów przesunęły równowagę w kierunku uwodornienia i usunęły możliwość tworzenia się polimerów lub produktów kondensacji.



Rycina 4.

Ogólnie biorąc lepszym katalizatorem do hydrogenacji okazał się katalizator *SM*, uwodornia on lepiej i powoduje intensywniejszą degradację drobin (lepsze wydatki benzyny), aniżeli katalizator *NM*, który posiada tę jeszcze wadę, że powoduje wydzielanie się koksu. Katalizator *NM* wykazuje jednak tę zaletę, że daje oleje dużo jaśniejsze.

W ciągu prób nad eliminacją koksu zauważono, że mały dodatek wody (0,2—0,8% na wagę oleju) zmniejsza ilość koksu, a specjalnie korzystnem jest stosowanie małych ilości wody z katalizatorem *NM*. Możliwem jest, że w obecności tego katalizatora i wody zachodzi reakcja $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2H_2$, rzecz jednak wymaga jeszcze zbadania.

Dobrą ilustracją zapobiegawczego działania wody i katalizatora *NM* przeciw two-

rzeniu się koksu jest dośw. 46. W doświadczeniu tem hydrowano asfalt bezparafinowy (punkt topl. 43° wedle Krämer-Sarnow'a) z 8% katalizatora *NM* i 0,8% wody wobec 11,4% wodoru i otrzymano prawie 80% oleju o ciężarze gatunkowym 0,867/15° obok około 1% koksu[20]).

Hydrowanie olejów smarowych.

Poprzednie doświadczenia prowadzone w temperaturach powyżej 450° dawały w wyniku daleko posunięty rozkład materjału z wytworzeniem dużej ilości benzyny. Pozostałości otrzymywane miały bardzo niską lepkość, a to z dwóch przyczyn, po pierwsze dla tego, że przy daleko posuniętym rozkładzie węglowodory wiskozowe, wysokomolekularne, o budowie pierścieniowej z długimi łańcuchami bocznymi, ulegają intensywnemu rozbiciu na mniejsze, a po drugie dlatego, że przez hydrowanie węglowodorów niesmarnych niemożliwe jest otrzymanie wyżej wiskozowych olejów. Dla zbadania początkowego stadjum hydrogenacji katalitycznej użyto oleju cylindrowego z ropy Urycz i badano go w temperaturach 400° — 425°. Dla nawiązania z poprzedniemi badaniami oraz celem wykazania, że przy daleko posuniętej degradacji otrzymuje się produkty niesmarne, wykonano też doświadczenie (77) w temperaturze 468°. W temperaturach lekkiego rozkładu wykonano też doświadczenia i z innymi olejami.

Ponieważ głównym produktem reakcji był tu olej smarowy, a ubocznemi benzyna i olej gazowy, więc też i technika przeróbki była odmienna. Produkt hydrowania, po wydobyciu go z autoklawu i odsączeniu katalizatora, dystylowano z przegrzaną parą wodną. Do 180° odbierano frakcję benzyny surowej, następnie olej gazowy. Temperaturę oleju utrzymano w 270° i po 30 *min* dystylację przerywano.

Produkt nazwany olejem gazowym był barwy blado żółtej i zawierał w sobie frakcję nafty, właściwy olej gazowy i olej smarowy lekki. W niniejszej publikacji nie przytoczono tych rezultatów uważając je jako mniej ważne dla teorji hydrogenacji, interesujących raczej z punktu handlowego.

20) Niestety w asfalcie tym nie oznaczono popiołu.

Ponieważ oleje hydrowane łatwo traciły barwę, więc dystylację przeprowadzano z dodatkiem 1% wodorotlenku wapniowego. Przyczynę nietrwałości tych olejów przypisać można obecności śladów połączeń siarkowych, tlenowych i azotowych. Połączenia te można wykryć już zapachem. Wyciąg ługowy oleju, po zakwaszeniu i zebraniu w eterze części wykwaszonej wykazuje ślady substancji o wybitnej woni fenolowej; próba Graefe'go na fenole wypada pozytywnie. Z pewnych olejów po hydrowaniu zdołano wyosobnić rozcieńczonym kwasem siarkowym substancje zasadowe azotowe o woni chinoliny. Olej po hydrowaniu daje pozytywny wynik z ołowinem sodowym i kwiatem siarkowym, (t. zw. *doctor test*). Są w nim więc zawarte niezupełnie shydrowane związki tlenu, siarki i azotu. W wyższej temperaturze (ponad 450°) połączenia te przechodzą w wodę, siarkowodór i amonjak.

Przy hydrowaniu na oleje smarowe obecność związków azotowych i tlenowych wpływa ujemnie nietylko na stałość barwy produktów ale i na próbę emulsyjną. To też produkt smarny (pozostałość olejową z dystylacji z parą wodną) rafinowano 1% kwasu siarkowego i neutralizowano 5% mieszaniny wapna gaszonego i *alsilu* w temperaturze 120°. Przy rafinacji oleje nie uzyskiwały lepszej barwy, lecz zachowywały poprzednią. Technicznie wystarczyłyby ułamki użytych tu odczynników rafinacyjnych, ale laboratoryjnie w małych ilościach oszczędne przeprowadzenie rafinacji wysokowiskozowych olejów jest trudne, a przytem w naszym wypadku nie stanowiło to kwestji zasadniczej, tylko uboczną.

Podane w tablicy VIII wydatki pozostałości olejowej odnoszą się do materjału nierafinowanego, gdyż laboratoryjnie określenie strat rafinacyjnych było bardzo trudne, natomiast jej własności odnoszą się do produktu rafinowanego. Materjały użyte do hydrowania na oleje smarowe miały następujące własności:

	Olej cylindr.	Pozostałość	Pozostał.
Nazwa:	„Urycz",	„Grabownica"	„Urycz"
Sposób fabr.	dystylat	redukat	redukat
Barwa	czarn.-brunat.	czarna	czarna
Fluorescencja	zielona	ciemn.-ziel.	niema
D_{15}	0,956	0,941	0,949

(c. d. str. 243)

TABLICA VIII.
Katalityczne hydrowanie olejów smarowych.

	Olej cylindrowy „Urycz"					Pozostałość „Grabownica"	Pozostałość „Urycz"
Nr. doświadczenia:	73	76	74	75	77	80	81
% katalizatora	8% *NM*	8% *SM*	8% *NM*	8% *SM*	8% *SM*	8% *NM*	8% *NM*
% wodoru	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	8,8	8,8
Ciśnienie początk. w *atm*	120	120	120	120	110	120	120
„ maksymalne	273	262	273	264	258	282	273
„ po reakcji	103	101	98	98	75	100	∾100
Czas reakcji w *min*	73	71	68	70	70	70	72
Temperatura reakcji	400°	415°	425°	425°	468°	420°	420°
„ maksymal.	405°	420°	429°	431°	472°	423°	423°
Otrzymano płynu % wag.	97,0	98,2	95,5	98,4	85,4	98,0	98,0
„ „ D_{15}	0,917	0,910	0,906	0,887	0,814	0,888	0,912
„ „ barwa	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	żółta	pomarańczowa,	czerwono-pomarań.,
„ „ fluoresc.	niebiesko-zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona
Gazu gęstość	0,102	0,103	0,144	0,123	0,207	0,139	—
Koksu %	ślad	niema	ślad	niema	niema	ślad	ślad
Frakcji benzynowej % wag.	12,2	6,6	8,2	11,4	38,0	7,0	3,8
„ „ D_{15}	0,792	0,766	0,745	0,748	0,743	0,743	0,744
Oleju gazowego % wag.	8,7	23,9	23,0	27,3	33,1	26,5	20,3
„ „ D_{15}	0,891	0,893	0,862	0,873	0,881	0,862	0,858
Pozostałości olejowej % wag	75,7	67,2	63,9	59,1	12,0	64,3	73,0
„ „ barwa	czerwono-pomarań.,	jasno-żółta	jasno-żółta	jasno-żółta	czerwono-pomarań.,	czerwona	czerwona
„ „ fluoresc.	niebiesko-zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	zielona	niebiesko-zielona
„ „ D_{15}	0,941	0,932	0,937	0,930	0,955	0,920	0,928
„ olejow. wiskoza E° w 50°	27,32	24,64	17,34	18,13	2,62	17,82	8,31
Pozost. olej. współcz. term. wiskozy	+47,5	+57,8	+55,0	+62,8	—400	—	—
Pozost. olej. zapalność	252°	273°	247°	254°	—	250°	199°
Pozost. olej. stygność	+ 5°	+12,5°	+ 13°	+14,5°	- 17°	- 27°	+12°
Pozost. olej. % parafiny	11,1*)	12,3*)	6,44	22,0*)	6,52	42,5*)	—
Pozost. olej. parafiny stygn.	38°	39°	47°	34°	47°	37°	—
Benzyna: olefin	—	—	—	—	5%	—	—
„ aromatów	—	—	—	—	9%	—	—
„ punkt anilinowy	—	—	—	—	61,6°	—	—

*) Jest to raczej waselina niekrystaliczna barwy żółtej.

Wiskoza w/g Englera	5,46/100° 78,3/50°	4,48/100° 53,6/50°	— 13,06/50°
Współcz. term. wiskozy	+ 38,5	—	—
Zapalność	284°	252°	191°
Stygność	— 1°	+ 1°	— 18° pł.
Parafina w/g Holde'go	2,4%	—	—
Styg. paraf. (met. galic.)	47°	—	—
Asfalt twardy w/g Holde'go	0,0%	0,0%	0,707%

Z uwagi na to że ze wzrostem temperatury spada wydajność i wiskoza frakcji oleju smarowego, użyto do doświadczeń jako materjału wyjściowego oleju o wysokiej wiskozie.

Dla barwy i dla spółczynnika termicznego wiskozy[21]) istnieją pewne granice optymalne temperatury; w warunkach podanych w tablicy VIII jest to temperatura 415°—430°. Z materjału ciemnego nieprzeźroczystego, otrzymano oleje barwy jasno-żółtej. Współczynnik termiczny wiskozy podniósł się z + 38,5 na + 62,8. Przy sposobności hydrowania innych olejów autor otrzymał z wartości 0 względnie + 62 dla pierwotnego oleju wzrost współczynnika termicznego wiskozy po hydrowaniu do + 65 względnie + 103. Po przekroczeniu temperatury optymalnej zaczyna się gwałtowny spadek tego współczynnika i jak w doświadczeniu 77 dochodzimy do wartości — 400.

W oleju hydrowanym pojawia się parafina w ilościach tak znacznych, że wpływa na podniesienie się punktu stygności oleju, a w temperaturze pokojowej, powoduje zmętnienie oleju. W pierwotnym oleju cylindrowym znaleziono metodą Holde'go (alkoholoeterową) 4,7% parafiny czarnej, o strukturze waselinowej; gdy olej przedystylowano z retorty szklanej do koksu znaleziono, licząc na

[21]) Dean i Davis. Chem. Met. Eng. **36**, 618 (1929). Dla obliczenia współczynnika oznaczano wiskozę w 100° F i 210° F w sekundach Saybolta.

pierwotny materjał, 2,4% parafiny krystalicznej, białej o punkcie stygności metodą galicyjską 47°. W olejach hydrowanych znaleziono jak podano w tabeli dużo większe ilości parafiny. Mało prawdopodobnem jest przypuszczenie, żeby parafina mogła powstać w procesie syntezy, raczej skłonićby się można do hypotezy, że istniejące w oleju drobiny pierścieniowe o długich łańcuchach bocznych ulegają rozpadowi, a wolne łańcuchy uwodorniają się dając parafinę. Ilość absolutna parafiny wzrasta z temperaturą do pewnego maksymum, poczem opada[22]), widocznie więc następuje rozkład wtórny.

Nie wszystkie oleje dają równy wzrost ilości parafiny po hydrowaniu, n. p. olej z ropy Grabownica wykazuje po hydrowaniu o wiele większą zawartość parafiny, niż olej z ropy Uryckiej. Natomiast olej z południowego Texasu wykazuje tylko nieznaczne ilości parafiny. Stoi to prawdopodobnie w związku z charakterem chemicznym materjału wyjściowego[23]) i stanowiłoby poparcie dla hipotezy, że parafina tworzy się z długich łańcuchów bocznych, które przy hydrowaniu odczepiają się od pierścieniowej reszty drobiny.

W hydrowaniu olejów lepszym okazał się katalizator siarko-molibdenowy (*SM*), gdyż powoduje on cokolwiek większe uwodornienie i nie daje koksu; katalizator z tlenkiem niklu i molibdenu (*NM*) daje za to produkty o lepszej barwie.

Uwodornienie oleju rozpoczyna się już poniżej 300°, ale produkty otrzymane poniżej 400° mają ciemną barwę i gorszy współczynnik termiczny wiskozy. Praktycznie dobre oleje smarowe otrzymać można z katalizatorami *SM* i *NM* dopiero powyżej 400°, gdy zaczyna się lekki rozpad z wytworzeniem małych ilości benzyny.

Dyskusja rezultatów i wnioski.

W poprzednich rozdziałach podano wyniki eksperymentalne oraz spostrzeżenia szczegółowe i wnioski. Spróbujmy teraz na podstawie literatury i otrzymanych rezultatów przedstawić hypotezę przebiegu hydrogenacji.

Na proces hydrogenacji składają się dwie reakcje: rozpadu i uwodornienia. Która z dwóch podstawowych reakcyj hydrogenacji zachodzi wcześniej, zależy od materjału wyjściowego. Przy hydrowaniu węglowodorów nasyconych, jak parafina lub dekalina (przedstawiciel naftenów), pęknięcie drobiny następuje wcześniej niż uwodornienie. Gdy mamy do czynienia z węglowodorami aromatycznemi, pierwszem jest uwodornienie drobiny, a dopiero później zaczyna się rozpad i wysycanie wodorem pozostałych ułamków. Hugel[24]) stwierdził, że naftalin i antracen w obecności NaH uwodarniają się już w 200°—250° dając czterohydronaftalin względnie uwodornione antraceny aż do ośmio-hydroantracenu. Podejmując dalej tę pracę Orłow i Lichatschew[25]) z tym samym katalizatorem wykazali, że antracen i tetralina (jako produkt uwodornienia naftalinu) w 460° — 470° dają produkty rozpadu o mniejszej cząsteczce, jak materjał wyjściowy. Dotyczy to nietylko czystych pierścieni aromatycznych, ale także i węglowodorów aromatycznych z bocznymi łańcuchami, jak na przykładzie p-cymenu wykazali Schoord, Tulleners i Waterman[26]).

Cymen w obecności niklu już w temperaturze 100° zaczyna uwodorniać się na p-mentan, a ten rozpada się w 460° dając gazy i nafteny o mniejszej ilości węgli.

Reakcja rozpadu.

Przejdźmy do bardziej szczegółowego rozpatrzenia reakcji rozpadu węglowodorów, jako podstawowej w procesie hydrogenacji.

Wiadomo jest z literatury dotyczącej krakingu, że trwałość termiczna węglowodorów zależy od wielkości i budowy cząsteczki. Porównując drobiny o różnej wielkości molekularnej, ale tej samej klasy n. p. węglowodory parafinowe o wzrastającej ilości węgli w łańcuchu widzimy, że trwałość ich zmniejsza się w miarę wzrostu ciężaru drobinowego. To samo odnosi się do szeregu naftenowego

[22]) Ocena ilości parafiny jest trudna gdyż parafiny te różnią się bardzo punktem stygności.

[23]) Ropa Grabownica posiada w wyższych frakcjach pierścienie o długich bocznych łańcuchach, a ropa z południ. Texasu wysoko skondensowane pierścienie z krótkimi łańcuchami. Ropa Urycka zajmuje miejsce pośrednie.

[24]) Ósmy kongres chemji przemysłowej w Brukseli 22 — 30 lipca 1928.

[25]) Ber. **63**, 2179 (1930).

[26]) J. Inst. Petroleum Tech. **18**, 179 (1932).

i aromatycznego, im większa drobina, tem mniej trwała termicznie.

Węglowodory o tej samej ilości węgli, należące do odmiennych szeregów, różnią się między sobą i to bardzo wydatnie: węglowodory aromatyczne są, jak wiadomo, najodporniejsze na wysokie temperatury, z kolei idą nafteny, podczas gdy węglowodory parafinowe rozpadają się najłatwiej. Osobno należy traktować węglowodory pierścieniowe posiadające boczne łańcuchy. Łańcuch ten jest termicznie najsłabszą częścią drobiny i pod wpływem temperatury on przedewszystkiem odszczepia się. Dotyczy to szczególnie łańcuchów o większej ilości węgli, gdyż krótkie łańcuchy n. p. grupy metylowe związane bezpośrednio z pierścieniem są znacznie trwalsze.

Produktami rozpadu parafin są drobiny o różnej ilości węgli co wskazuje, że łańcuch pękać może na różnych wiązaniach węglowych. W obecności wodoru pod wysokiem ciśnieniem te produkty rozpadu parafin są dalej parafinami i rozpadać się mogą wedle tej samej zasady dalej, tylko jako mniejsze będą też odpowiednio trwalsze. W końcu, przy dostatecznie wysokiej temperaturze, lub gdy działanie to trwa dłuższy czas, rozpad ten posunie się tak daleko, że otrzymamy same lekkie węglowodory, a nawet wyłącznie gazy.

Nafteny pod działaniem wysokiej temperatury tracą boczne łańcuchy, o ile je posiadają, a w końcu podlegają pęknięciu pierścienia. Znanem jest tu też zjawisko izomeryzacji n. p. przejście cykloheksanu na metylocyklopentan lub dekaliny na metylohydrinden[27]). Nafteny o skondensowanych pierścieniach n. p. dekalina otwierają jeden pierścień, z którego szczątków tworzą się boczne łańcuchy, częściowo też, i to wymaga już silniejszego działania, rozpada się i drugi pierścień[28]). Najczęściej jednak, — powiedzmy — w przeciętnych warunkach, pojedyńczy pierścień (nieskondensowany) jest trwały. W obecności wodoru węglowodory naftenowe dadzą więc w głównej masie nafteny o mniejszej ilości węgli i nisko molekularne parafiny.

[27]) Orłow i Lichaczew, l. c.
[28]) Hugel i Sundgren, Ann. Office Nat. Combustibles Liq. 1930, 35.

Węglowodory aromatyczne podlegają w pierwszym rzędzie odszczepieniu bocznych łańcuchów, i w procesie krakowym, a więc bez wodoru, pierścienie wykazują raczej tendencję kondensacji i polimeryzacji aniżeli rozpadu. Dopiero w temperaturze, gdzie już węglowodory innych klas uległy rozpadowi do najniższych wielkości molekularnych, pierścienie aromatyczne rozkładają się dając głównie koks, wodór i gazy o jednym lub dwu węglach w drobinie. W obecności wodoru pod odpowiedniem ciśnieniem węglowodory aromatyczne ulegają uwodornieniu i pęknięciu pierścieni, przyczem obserwujemy, że stosunkowo najłatwiej ulegają hydrowaniu pierścienie skondensowane (antracen łatwiej niż naftalin). Trwały bardzo jest pierścień pojedyńczy, choć i on może w odpowiednich warunkach ulegać uwodornieniu, a nawet i rozpadowi lub izomeryzacji.

Spróbujmy teraz zdać sobie sprawę jak się rozpada skomplikowana mieszanina węglowodorów różnych klas i wielkości drobinowych, jaką przedstawiają oleje naftowe. Przedewszystkiem ulegną rozszczepieniu wysokomolekularne parafiny, dalej zostaną oderwane od pierścieni długie łańcuchy boczne; pęknięcie to nastąpi najczęściej nie tuż przy pierścieniu, ale w jego pobliżu, tak, że w tej pierwszej fazie hydrogenacji powstanie gama węglowodorów alifatycznych o różnych wielkościach drobinowych (gazy i frakcja benzynowa) i węglowodory pierścieniowe o łańcuchach krótkich. Przez stosowanie wyższej temperatury, lub też przez długotrwałe jej działanie ulegną kolejno rozpadowi nafteny. Możliwe jest tu teraz odszczepienie krótkich bocznych łańcuchów od pierścieni aromatycznych i dalszy rozpad parafin z frakcji benzynowej. W tej fazie procesu będziemy już mieli intensywne zgazowanie materjału i wystąpienie pokaźnych ilości benzolu i naftalinu.

Przez hydrowanie z najwyżej 3% wag. wodoru bez katalizatora kilku olejów gazowych różnego pochodzenia[29]) otrzymywaliśmy jakościowo zawsze ten sam rezultat: obok gazu, znaczne ilości benzyny o dość niskim ciężarze gatunkowym i pozostałość, która miała zbliżony do wyjściowego mater-

[29]) Praca niepublikowana w szczegółach.

jału końcowy punkt wrzenia. Pozostałość ta jednak miała wyższy ciężar gatunkowy. We frakcji benzynowej znalazły się głównie produkty rozpadu wyższych parafin i dłuższe boczne łańcuchy z węglowodorów pierścieniowych oraz pewna ilość naftenów i aromatów, których punkt wrzenia obniżył się przez utratę bocznych łańcuchów do granic wrzenia benzyny. W pozostałości znajdowały się głównie węglowodory pierścieniowe o krótkich łańcuchach, stąd też, mimo wysokiego ciężaru gatunkowego, miała ona bardzo niską wiskozę. Pozostałość ta poddana działaniu cokolwiek wyższej temperatury dała dalszą ilość benzyny, składającej się głównie z naftenów i aromatów, już cięższej, niż benzyna pierwszego rzutu i pozostałość znów cięższą niż wyjściowa.

Po trzy do czterokrotnem powtórzeniu tej operacji z kolejnemi pozostałościami otrzymaliśmy wreszcie niewielką ilość benzyny, składającej się prawie wyłącznie z węglowodorów aromatycznych (około 98% takiej benzyny absorbowało się w kwasie siarkowym 100%-owym) i dystylat cięższy (190°—240°) zastygający na białą, śnieżną masę. Dystylat ten został zidentyfikowany w głównej masie jako naftalin, a w pozostałości końcowej (ciężar gatunkowy wyższy od 1), stwierdziliśmy obecność antracenu.

Z obserwacji tych możemy wysnuć następujący wniosek.

Przez długie działanie wysokiej temperatury węglowodory aromatyczne o krótkich łańcuchach utraciły je i dały czyste pierścienie łatwe do wykrycia przez swą krystaliczną formę[30]), lub też uległy częściowemu uwodornieniu, połączonemu z pęknięciem pierścienia skondensowanego, dając homologi benzolu we frakcji benzynowej.

Omówiony dotychczas sposób rozpadu dotyczył węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych. W odpowiednio wysokiej temperaturze rozpadają się one, dając drobiny mniejsze. W nieobecności wodoru lub przy niedostatecznej jego ilości, produkty ich rozpadu są częściowo nienasycone i polimeryzują się oraz cyklizują; w razie gdy jest dostateczna ilość wodoru, zjawiska polimeryzacji nie obserwujemy. Pozostawiono celowo na boku kwestję zachowania się węglowodorów posiadających wiązania etylenowe. Te węglowodory w wyższych stężeniach już w stosunkowo niskich temperaturach polimeryzują się i cyklizują częściowo nawet w obecności znacznych ilości wodoru. A więc przy hydrogenacji olefin pierwszem zjawiskiem będzie polimeryzacja, a reakcja rozpadu będzie się odbywać częściowo na polimerach, a nie na czystym materjale wyjściowym. Intensywną polimeryzację w procesie hydrogenacji wykazują etylen i cykloheksen. W 435° dają one obok produktów rozpadu także znaczne ilości polimerów[31]).

Tak samo silnie nienasycona benzyna krakowa po hydrowaniu wykazuje podwyższenie końcowego punktu wrzenia[32]). Zjawisko polimeryzacji węglowodorów nienasyconych w procesie hydrowania bez katalizatorów zauważyliśmy także na przykładzie benzyny krakowej[33]).

Reakcja uwodornienia.

Drugą podstawową reakcją w procesie hydrogenacji jest, obok rozpadu drobin, ich uwodornienie. Z dawniejszych badań nad uwodornieniem w niskich ciśnieniach wiadomem jest, że wodór molekularny nie reaguje z ciałami nienasyconemi bez aktywacji (n. p. katalizatorów, cichych wyładowań i t. d.). W wysokich ciśnieniach i temperaturach prawdopodobnie jednak uwodornienie zachodzi bez katalizatorów. Bergius przeprowadzać miał doświadczenia w szklanych naczyniach, które wprowadzał do autoklawu stalowego dla wyrównania ciśnienia, eliminował więc możliwość katalitycznego działania ścian żelaznych, a mimo to stwierdził, że uwodornienie zachodzi[34]). Także Kling i Florentin są zdania, że ściany żelazne aparatu katalitycznie nie działają[35]), wysokie ciśnienie

[30]) W publikacji Ehrlich i Szayna Petroleum, 26, 1043 (1930) podali autorzy, że w produktach kilkakrotnie powtarzanej hydrogenacji pozostałości borysławskiej nie znaleziono naftalenu. Prawdopodobnie nie osiągnięto jeszcze warunków odszczepienia całkowitego bocznych łańcuchów i dalej powtarzana operacja na kolejnych pozostałościach dałaby także naftalin.

[31]) Hofmann i Lang, Brennstoff Chem. 10, 203 (1929).

[32]) Varga i Makray, Brennstoff Chem. 12, 389 (1931).

[33]) Praca niepublikowana.

[34]) E. Galle, Hydrierung der Kohlen, Teere u. Mineralöle. 1932 str. 33. Lipsk Steinkopf.

[35]) Kling i Florentin. Bull. Soc. Chim. 41, 864 (1927).

i temperatura stanowią wystarczające czynniki aktywacji. Waterman i Perquin[36]) przypuszczają, że wodór dodaje się do ułamków molekuły węglowodoru w chwili jej termicznego rozpadu. Spotykamy jednak w literaturze zdania, że żelazna ściana autoklawu wpływa na reakcje hydrowania. Winter i Free[37]) otrzymali inne wyniki hydrując antracen w autoklawie żelaznym, niż w autoklawie wyłożonym wewnątrz azbestem. Varga i Almasi[38]) w swej pracy o hydrogenacji z użyciem jodu jako katalizatora wykazują wpływ żelaznych ścian autoklawu.

W idealnych warunkach hydrowania po każdym rozpadzie molekuły węglowodoru następuje wysycenie wodorem powstałych ułamków. W ten sposób tworzą się produkty lżejsze nasycone niezdolne do polimeryzacji czy też cyklizacji. W praktyce produktami hydrowania, obok węglowodorów nasyconych są także drobne ilości nienasyconych. Procent nasycenia poza wpływem katalizatora zależy od dwóch głównie warunków, a mianowicie od ciśnienia absolutnego, pod którem układ reagujący się znajduje i od ciśnienia cząstkowego wodoru. Zwyczajnie hydruje się węglowodory z nadmiarem wodoru (od 2 do 12 a nawet 20% wodoru), co zapewnia dostateczną szansę uwodornienia. Gdy koncentracja wodoru jest zbyt niska obserwujemy, zjawiska typowe dla krakingu t. j. tworzenie się węglowodorów nienasyconych i ich polimeryzację.

Poza dotychczas omówionem dodawaniem się wodoru do wiązań uwolnionych w chwili rozpadu, w procesie hydrogenacji zachodzi też zjawisko uwodorniania drobin węglowodorów bez ich równoczesnego rozpadu. Dotyczy to n. p. naftalinu i antracenu[39]), które w temperaturze powyżej 450° w ciśnieniu powyżej 200 *atm* w obecności wodoru bez specjalnie dodanych katalizatorów dają poza produktami rozpadu także hydronaftaliny i hydroantraceny. Aktywuje tę reakcję samo wysokie ciśnienie i wysoka temperatura, możliwem jednak jest, że ściana aparatu współdziała także. W każdym razie katalizatory mają wielki wpływ na uwodornienie tych węglowodorów.

Przyłączenie się wodoru do drobin węglowodorów aromatycznych, bez ich równoczesnej degradacji termicznej (rozszczepiania) zaczyna się już w temperaturach poniżej 300°. Z przebiegu krzywej p/(t°+273°) widzimy na przykładach oleju krakowego (rycina 4) i węglowodorów aromatycznych (ryciny 2 i 3) spadek ciśnienia odpowiadający uwodornieniu tego typu.

Schematycznie oba rodzaje uwodornienia można przedstawić:

$$R_1 - CH_2 - CH_2 - R_2 + H_2 = \\ = R_1 - CH_3 + R_2 - CH_3$$

uwodornienie z równoczesnym rozpadem;

$$CH_{2\,(x-y)} + z\,H_2 = C_x\,H_{2\,(x+z-y)}$$

uwodornienie bez rozpadu.

Pierwsza reakcja pozostaje bez wpływu na ciśnienie, natomiast druga powoduje silny jego spadek. Przykładem pierwszej, gdzie obserwujemy równowagę rozpadu i uwodornienia, jest hydrowanie parafiny (rycina 1, dośw. 49). Przewagę uwodornienia nad reakcją rozpadu wykazuje przebieg hydrowania węglowodorów aromatycznych.

Warunki fizyczne i chemiczne.

Przebieg hydrowania warunkuje szereg czynników fizycznych i chemicznych, jak temperatura, czas, ciśnienie, ilość wodoru, katalizatory i skład chemiczny materjału wyjściowego.

Temperatura przyśpiesza szybkość reakcji uwodornienia jak i rozpadu. Rozpad rozpoczyna się już w okolicy 400°, a powyżej 440° — 450° staje się często bardzo znaczny. Temperatury optymalne rozpadu zależą od materjału wyjściowego. Najłatwiej rozpadają się parafiny, a najtrudniej węglowodory aromatyczne. Podwyższenie temperatury wpływa nie tylko na zwiększenie szybkości rozpadu, ale i na jego głębokość. Wysoka temperatura prowadzi nawet do zupełnego zgazowania materjału. Reakcja uwodornienia rozpoczyna się w wypadku węglowodorów aromatycznych w temperaturze poniżej 300°, a przy użyciu katalizatorów jak nikiel już w okolicy 100°.

Czas wpływa podobnie jak temperatura, im reakcja trwa dłużej, tem więcej materjału ulega zhydrowaniu.

---

36) J. Inst. Petroleum Tech. 11, 37 (1925).
37) Brennstoff Chem. 12, 451 (1931).
38) Brennstoff-Chem. 12, 327 (1931).
39) Kling i Florentin, Bull. Soc. Chim. 41, 864 (1927) i 42, 920 (1927); Winter i Free, Brennstoff Chem. 12, 451, (1931).

Ciśnienie sprzyja przedewszystkiem reakcji uwodornienia. Wpływu ciśnienia na szybkość i sposób rozpadu parafiny w badanych granicach nie zauważono. Jeżeli przy niskiej koncentracji wodoru tworzą się węglowodory nienasycone, to te pod wpływem ciśnienia polimeryzują się i cyklizują.

Stosowanie większych ilości wodoru ułatwia uwodornienie i daje produkty bardziej nasycone, a przez to zapobiega polimeryzacji. Wodór przyłącza się do ułamków drobin w chwili ich rozpadu termicznego jak również do wiązań aromatycznych i nienasyconych. Dla uwodornienia ważną jest nie tylko ilość wodoru (ciśnienie cząstkowe) ale i ciśnienie absolutne, pod jakiem system się znajduje. Ze zwiększeniem ilości wodoru rozpad węglowodoru staje się intensywniejszy.

Katalizatory mają trojakie działanie 1) pogłębiają uwodornienie, 2) obniżają temperaturę rozpadu przez zwiększenie szybkości reakcji, 3) wpływają cokolwiek na wydatki poszczególnych frakcyj (benzyn). Wpływu katalizatora na odsiarkowanie nie badano, z literatury jednak wiadomo, że wpływ ten jest dodatni, w niniejszej pracy stwierdzono ogólnie, że katalizatory wzmagają odbarwienie produktów.

Materjał wyjściowy gra bardzo wielką rolę w procesie hydrowania. Zależnie od budowy chemicznej (parafiny, nafteny, aromaty) i od wielkości cząsteczki otrzymujemy produkty różniące się jakościowo i ilościowo.

Parafina daje węglowodory parafinowe o różnych punktach wrzenia. Prawdopodobnie drobna ilość połączeń pierścieniowych powstaje w naszych doświadczeniach przez niecałkowite uwodornienie produktów rozpadu, a te, jako nienasycone pod wpływem wysokiego ciśnienia ulegają cyklizacji. Dekalina, węglowodór naftenowy, daje głównie pochodne cykloheksanu, a więc znów nafteny obok pewnych ilości parafin. Cechą charakterystyczną węglowodorów aromatycznych jest to, że w ich produktach hydrowania znajdują się głównie aromaty obok naftenów (i drobnych ilości parafin gazowych). Pierścień pojedyńczy jest bardzo trwały i trudno się uwodornia i izomeryzuje. W miarę wzrostu granic wrzenia materjału wyjściowego otrzymuje się mniejsze wydatki benzyny. Nafta daje więcej benzyny, niż oleje średnie, z asfaltu wydatek jej jest najniższy.

Przy hydrogenacji olejów na oleje smarowe obserwujemy obok zjawiska rafinacji, także uwodornienie materjału wyjściowego i niezbyt głęboki rozpad drobin. Rozpad ten polega prawdopodobnie na częściowem odszczepieniu długich łańcuchów bocznych, przyczem tworzy się parafina i na rozszczepieniu pierścieni skondensowanych, z których powstają nowe boczne łańcuchy na pozostałych pierścieniach drobin pierwotnych. Skutkiem tego jest ogólny spadek wiskozy, przy równoczesnem podniesieniu się współczynnika termicznego wiskozy. Znaczny wzrost stygności niektórych olejów wywołuje potrzebę ich odparafinowania. Oleje smarowe można otrzymać przez hydrowanie wyłącznie tylko materjałów, które już w pierwotnym stanie posiadają odpowiednią wiskozę. Oleje hydrowane odznaczają się jasną barwą, trudną do osiągnięcia zwykłemi metodami rafinacyjnemi.

Uwagi techniczne.

Zaletą procesu hydrogenacji jest prawie zupełne wyeliminowanie zjawisk polimeryzacji. W sensie technicznym oznacza to, większą wydajność benzyny, jak w procesie krakowym i zapobieżenie tworzenia się koksu Uniknąć koksu nie można jedynie w wypadku gdy materjał wyjściowy zawiera go a priori w formie asfaltu twardego lub wprost koksu, jak to ma miejsce w pozostałościach krakowych.

Poniżej podaje się zestawienie otrzymanych wydatków produktu płynnego ogólnego i benzyny w procentach wagowych i objętościowych na materjał wyjściowy. Są to wyniki jednorazowego przebiegu.

Dla asfaltu, pozostałości i oleju gazowego wydatki powyższe możnaby podnieść najprawdopodobniej nawet w jednorazowym przebiegu, gdyż na tych materjałach nie robiono doświadczeń aż do osiągnięcia optymalnych warunków wzgl. hydrowano je bez użycia katalizatora (*SM*).

W jednorazowym przebiegu istnieje pewne maksymum wydatku benzyny, którego nie można przekroczyć, gdyż przy przekroczeniu optymalnych warunków temperatury

Nr. dośw.	Materjał Nazwa	D15	Katalizat.	Otrzymano oleju ogółem % wag	% obj.	D15	Benzyny do 200° % wag.	% obj.	D15	Koksu % wag.
46	Asfalt	> 1	8% NM	79,9	92,2	0,867	27,0	35,9	0,752	1
77	Olej cylindrowy	0,956	8% SM	85,4	99,9	0,815	38,0	48.9	0,743	niema
60	„ krakowy	0,954	8% SM	74,1	87,4	0,809	50,4	61,1	0,787	„
34	Pozostałość	0,935	niema	85,2	95,6	0,833	36,8	47,1	0,731	0,6
29	Olej gazowy	0,880	„	83,9	91,6	0,806	41,3	49,7	0,731	niema
63	Nafta	0,836	8% SM	80,0	91,0	0,734	67,2	76,5	0,734	„
57	Parafina	—	4% SM	77,1	—	0,683	57,2	—	0,686	„

wzrasta intensywnie rozpad benzyny. W ruchu technicznym należałoby, albo usuwać benzynę w miarę jej powstawania, albo też przeprowadzać hydrogenację stopniami, t. zn. recyrkulować pozostałości z poprzedniej operacji. Kilkakrotna recyrkulacja dałaby znacznie większe wydatki.

JWP. Profesorowi Drowi Stanisławowi Pilatowi składam serdeczne podziękowanie za umożliwienie mi wykonania tej pracy przez postawienie do mej dyspozycji odpowiedniej aparatury i Swego laboratorjum.

WP. Inżynierowi Jakóbowi Ehrlichowi dziękuję uprzejmie za sumienną i pełną zrozumienia pomoc w części eksperymentalnej.

RÉSUMÉ.

L'objet de ce travail a été l'étude de l'influence des différents facteurs physiques et chimiques sur la marche de l'hydrogénation. On a hydrogéné les hydrocarbures purs et différentes fractions de pétrole, à savoir: le diphényl, le naphtalène, l'antracène, le décahydronaphtalène, la paraffine, le lampant, l'huile à gaz, l'huile de craquage, le residu et le brai.

Comme facteurs on a étudié la température, le temps, la pression, les quantités variables de l'hydrogène, les catalyseurs et les hydrocarbures de différente composition chimique et grandeur moléculaire.

Dans le processus de l'hydrogénation on distingue deux réactions principales: la dégradation des molécules et l'hydrogénation proprement dite.

La décomposition a lieu à des températures aux environs de 400°. L'addition de l'hydrogène commence dans le cas des hydrocarbures aromatiques au dessous de 300°. Cette addition s'effectue aux liaisons non saturées (aromatiques) de la matière initiale ou bien aux débris des molécules qui ont subit préalablement la scission pyrogénée. Dans le premier cas le nombre des molécules libres diminue, dans le second il reste le même, tandis que le phénomène de craquage sans addition de l'hydrogène augmente le nombre des molécules dans le système. Les courbes $p/(t^0 + 273^0)$ fig. 1,2, 3 et 4) rendent compte de 1) l'addition de l'hydrogène aux débris des molécules au fur et à mesure de scission c. à d. l'equilibre de deux réactions dans le cas de l'hydrogénation de la paraffine (expér. 49, fig. 1), 2) formation des nouvelles molécules dans le cas de craquage (expér. 13, fig. 1) et 3) prépondérence de l'addition de l'hydrogène sur la réaction de rupture des molécules aromatiques (fig. 3 et 4).

La pression favorise la réaction de l'hydrogénation proprement dite mais d'après les expér. 3 et 19 (tabl. II) elle n'a pas d'influence sur la vitesse et la manière de scission de la paraffine.

L'hydrogène donne les produits plus saturés et par conséquent empêche la polymérisation et la cyclisation. L'augmentation du pourcentage de l'hydrogène provoque une dégradation plus profonde des molécules (6 serie, tabl. II).

Les catalyseurs étudiés (l'oxyde et le sulfure de molybdene) facilitent l'addition de l'hydrogène, abaissent la température de scission et influencent légèrement le rendement en essence.

La matière première joue un grand role dans la qualité et quantité des produits d'hydrogénation. La paraffine donne comme produits de dégradation une gamme d'hydrocarbures paraffiniques aux points d'ébulition plus bas que la matière initiale. Le déca—hydro—naphtalène fournit surtout les dérivés du cyclohéxane, à coté des petites quantités des paraffines. Les produits de l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques sont caracterisés par une grande teneur en aromatiques à coté des naphténiques. Les aromatiques à noyaux condensés sont d'abord hydrogénés partiellement, ensuite ils subissent la scission des noyaux sauf le noyau benzénique, qui est très stable et qui ne s'hydrogéne qu'avec difficulté.

La paraffine se scinde plus facilement que le déca—hydro—naphtalène (naphtène). Les aromatiques étudiés sont les plus résistents à la température. Parmi eux le diphényl est le plus stable. L'hydrogénation catalytique du diphényl (à 480°) ne donne que des faibles quantités de benzène, cyclohéxane et methyl—cyclopentane; la plupart de matériel restant inalteré.

Le rendement en essence croît inversement aux températures d'ébulition des fractions. Le lampant fournit plus d'essence que les huiles intermédiaires; le brai donne le plus petit rendement.

L'hydrogénation supprime les réactions de condensation (typiques pour le craquage) qui peuvent conduire jusqu' à la formation du coke. Dans tous les cas sauf ceux du brai et résidu, les produits de l'hydrogénation ont été exempts du coke.

L'hydrogénation catalytique des huiles à haute viscosité à des températures moderées (400° — 440°) produit les huiles lubrifiantes des haute qualité. Leur point de congélation s'élève à cause de la formation de la paraffine. Vraisemblablement la paraffine se forme par la rupture des longues chaînes latérales qui sous l'action de la chaleur se détachent des noyaux.

Wyniki badań dymu tytoniowego.

Résultats d'examen de la fumée du tabac.

Inż. ZBIGNIEW MARGASIŃSKI
Państwowy Zakład badania żywności i przedmiotów użytku w Warszawie.

Nadeszło 9 grudnia 1931.

Dalsze moje badania dotyczyły wpływu zagranicznego preparatu „Bonicot" na zawartość nikotyny i innych zasad azotowych w dymie tytoniowym.

„Bonicot" okazał się 2% roztworem wodnym ałunu żelazawo-amonowego z dodatkiem 0,27% kwasu cytrynowego. Płyn stosownie do przepisu zastrzykuje się zapomocą specjalnej szpryczki kroplami w papieros w odległości 1 *cm* do końca papierosa w ilości dwuch kropli od strony przeciwległej żarzeniu i jednej kropli od strony żarzenia. Tablica III podaje otrzymane wyniki.

TABLICA III.

	Gatunek papierosów	SPOSÓB SPALANIA	Ilość papierosów	Waga netto tytoniu w papierosach	Czas spalania w *min*	Dym zawiera (obl. na 100 g tytoniu) nikotyny *mg*	pirydyny *mg*	amonjaku *mg*
1	I	Wprost	17	10,76	70,9	263	36	79
2	I	2 krople „Bonicot"	17	10,25	89,2	283	38	90
3	I	2 krople wody	17	10,04	90,1	220	38	66
4	Ia	Wprost	10	10,76	55,0	428	nieoznaczono	
5	IIa	0,1 cm^3 wody	10	11,62	58,6	387	nieoznaczono	
6	IIb	Wprost	10	10,78	72,7	222	36	71
7	IIb	2—1 kropli „Bonicot"	10	11,02	73,5	202	22	100
8	III	Wprost	10	11,10	62,0	146	nieoznaczono	
9	III	2—1 kropli „Bonicot"	10	10,87	61,0	149	„	
10	IV	Wprost	10	10,78	69,0	19	„	
11	VII	0,1 cm^3 „Bonicot"	10	10,73	75,0	30	„	

Przy stosowaniu zastrzyknięć preparatu „Bonicot" lub wody nie uzyskano, jak wskazują wyniki, żadnych wyraźnych różnic.

Następnie przeprowadziłem badania nad zastosowaniem filtrów mechanicznych w papierosach, jako środka usuwającego z dymu nikotynę. Spalałem papierosy z ustnikami (gat. I), które zaopatrzyłem w kawałki waty wagi 0,03 *g*. Rezultaty podaję w tablicy IV.

TABLICA IV.

	Ilość papierosów	waga netto tytoniu w gramach	*mg* nikotyny w dymie	*mg* nikotyny w watkach	uwagi
1	17	10,48	18,1	18,1	niedopałek 1 *cm*
2	17	8,95	23,5	24,8	bez niedopałka

Otrzymałem efekt znaczny: połowa nikotyny z dymu została usunięta przez filtr z małego kawałka waty. Nikotyna jest substancją trudnolotną i znaczna jej część szybko skrapla się w dymie w postaci drobnej zawiesiny, którą łatwo możemy usunąć zapomocą filtru mechanicznego. Oczywiście tej ilości nikotyny, która pozostanie w dymie w postaci pary w ten sposób nie usuniemy.

Stosowane obecnie metody odnikotynizowania tytoniu polegają na ekstrakcji tytoniu rozpuszczalnikami nikotyny, lub na dystylacji z parą wodną, względnie w strumieniu powietrza. Sposób dystylacji w strumieniu gorącego powietrza, stosowany przez Polski Monopol Tytoniowy, można uznać za najlepszy z punktu widzenia zdrowotnego, gdyż tytoń nie otrzymuje obcych ingredjencji jako to alkalja, ślady rozpuszczalnika i t. d. Wszystkie jednak sposoby odnikotynizowania gotowego tytoniu mają tę słabą stronę, że wraz z nikotyną tytoń traci smak i aromat. Polski Monopol Tytoniowy postąpił słusznie przeprowadzając częściowe tylko odnikotynizowanie tytoniu i otrzymując papierosy o znacznie zniżonej zawartości nikotyny, lecz jednocześnie o swoistych własnościach. Dla scharakteryzowania stopnia odnikotynizowania produktów Polskiego Monopolu Tytoniowego przytoczę dane analityczne, które

TABLICA V.

Gatunek papierosów	Ilość prób	% nikotyny w suchym tytoniu		
		min.	max.	przeciętnie
Egipskie zwykłe	6	1,54	1,83	1,69
Egipskie poddane odnikotynizowaniu	6	0,76	1,05	0,97
Ergo zwykłe	8	1,40	1,83	1,70
Ergo poddane odnikotyzowaniu	8	0,78	0,96	0,85

otrzymałem w pierwszej połowie r. b. (tablica V).

W Niemczech toczy się obecnie polemika na temat, czy przez pojęcie tytoniu odnikotynizowanego należy rozumieć tytoń niezawierający nikotyny, czy też tytoń dający w dymie ślady nikotyny. To ostatnie określenie jest pojęciem szerszem, gdyż, jak wykazały badania C. Pyriki, tytoń zawierający poniżej 0,5% nikotyny daje dym prawie bez nikotyny. W roku bieżącym ciekawe wyniki badań nad plantacjami tytoniu ogłosił dr. P. Koenig[5]). Badania te wykazują cały szereg czynników, wpływających na zawartość nikotyny w tytoniu surowym, a mianowicie: warunki klimatyczne i atmosferyczne, sposób uprawy ziemi, rodzaj nawozów sztucznych, gęstość sadzenia roślin i t. p. Koenig dochodzi do wniosku, że można otrzymywać tytoń o dowolnej zawartości nikotyny, przyczem zaznacza, że smak i aromat tytoniu nie zależy od procentu nikotyny. Gdyby na tej drodze udało się otrzymać tytonie aromatyczne o niskiej zawartości nikotyny, sprawa tytoni odnikotynizowanych byłaby najprościej rozwiązana.

Na zakończenie wspomnę o metodach usuwania nikotyny z tytoniu lub z wyciągów tytoniowych[6]) drogą fermentacji. Zauważono, że podczas fermentacji tytoniu dzięki oksydazie powstają z nikotyny łatwo lotne związki, jako to pirydyna, metyloamina i inne[7]). Przeprowadzając fermentację w tym kierunku możemy pozbawić tytoń nikotyny. Na tej drodze można się spodziewać najlepszego rozwiązania kwestji otrzymywania tytoni odnikotynizowanych.

STRESZCZENIE.

Zmodyfikowano metodę Pfyla i Schmitta określania nikotyny w dymie tytoniowym, oraz uzupełniono niezbędną aparaturę.

Badania dymu tytoniowego wykazały, że ilość zawartej w nim nikotyny zależy od zawartości nikotyny w tytoniu, oraz w znacznym stopniu od szybkości spalania papierosów. Zwilżanie papierosów wodą, jak również preparatem „Bonicot" nie wpłynęło na ilość zawartej w dymie nikotyny, pirydyny i amonjaku. Stwierdzono usuwanie około połowy nikotyny z dymu zapomocą filtrów mechanicznych z waty wagi 0,03 *g*.

Omówiono metody odnikotynizowania tytoniu.

RÉSUMÉ.

On a modifié la méthode de Pfyl et Schmitt de détermination de la nicotine dans la fumée du tabac et on a completé l' appareil necessaire.

Les analyses de la fumée du tabac ont constatées que la quantité de la nicotine dans la fumée depends du contenu de la nicotine dans le tabac et notablement de la velocité de la combustion des cigarettes. L'humection des cigarettes avec de l'eau ou avec le liquide „Bonicot" n'a causé aucun changement de la quantité de nicotine, pyridine ou ammoniaque dans la fumeé. On a constaté, qu'un filtre mecanique d'un morceau d'ouate 0,03 *g* a enlevé environ la moitié de la nicotine dans la fumée.

On a discuté les metodes de denicotinisation du tabac.

L'Institut d'État d'analyses des matières alimentaires et des produits d'utilité à Varsovie.

[5]) P. Koenig. Z. Untersuch. Nahr. Gennus. **62**. 87. (1931).

[6]) Pat. niem. 520438.

[7]) A. Fodor i A. Reifenberg. Biochem. J. **19**. 830. (1925) Chem. Zentr. I. 1620. (1926).

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji.

Livres et journaux envoyés à la rédaction.

Prof. Aleksander Rothert. *Organizacja Gospodarki materjałowej w przemyśle i handlu.* Warszawa 1932. Skład główny: Instytut Naukowej Organizacji str. 84 (Fn. A. 5) cena zł. 4.50.

Tytuł może nieco szeroko ujęty. Jest to raczej zarys wzorowej organizacji magazynu z małem rozdziałem poświęconem technice magazynowania przedmiotów drobnych. Główny nacisk kładzie autor na księgowanie i ewidencję nie pomijając oczywiście organizacji stosunku administracji do magazynu. Podaje wzory kart składowych i zamówień oraz wykazów, ich cyrkulacji między biurami i kartotek dla nich. Wszystkie te sprawy są przedstawione po mistrzowsku i bar-

dzo skrupulatnie. Osobny rozdział wykazuje korzyści płynące dla magazynu z normalizacji produktów. Praca ciekawa głównie dla fabryk maszyn.

Chemik może wiele skorzystać z podanych metod księgowania i ewidencji. Ważnych dla przemysłu chemicznego problemów technicznych magazynowania, trudnych nieraz ze względu na wielkie masy lub własności chemiczne materjału, ani też zagadnień gospodarki finansowej zapasami autor nie porusza. *L. S.*

Genormte Chemikalien (Was ist handelsublich?). Nakładem czasopisma: Chemisch-Metallurgische Zeitschrift Die Metallbörse. Berlin W 35 — 1928 — 146 str. 16^0 cena Zł. 11.

Jest to wykaz norm 137 związków chemicznych w handlu używanych, które redakcja powyższego pisma, po przeprowadzeniu publicznej dyskusji nad każdem tematem na swych łamach, ustaliła ostatecznie, z tem oczywiście, że w miarę postępu techniki ulegać będą zmianie, to znaczy że postulaty stawiane czystości związków stawać się będą coraz ostrzejsze.

Pożyteczna ta praca zainicjowana przez redakcję Die Metallbörse podejmowana jest obecnie przez Związki fachowe i instytucje oficjalne; jednak przyznać należy pewną rację redakcji gdy twierdzi, że niektóre sfery w dyrkusji w czasopiśmie swobodniej się mogą wypowiedzieć, niż w oficjalnej drodze.

Kto zna trudności uzyskania zgody ogólnej powstające w takiej dyskusji przy każdem szczególe, ten oceni wielkość trudu złożonego w tej małej książeczce.

Każdy omówiony towar chemiczny określony jest krótko synonimami, poczem znajdujemy dane o własnościach, jakich słusznie w handlu przy danym towarze lub poszczególnych jego gatunkach wymagać można, jako to: skład chemiczny i procentualny, ciężar właściwy, dane termiczne, rozpuszczalność, barwa a wreszcie normy analityczne t. j. zawartość substancji czystej i zanieczyszczeń. Metod analitycznych książeczka nie podaje, jest bowiem przeznaczona dla kupca nie dla chemika w pracowni, choć i temu daje cenne wskazówki. *L. Suchowiak.*

Inż. górn. Roman Rieger, prof. Akademji Górniczej w Krakowie, *Czynnik lodzki w produkcji i przemyśle,* str. 96. Skład główny: Instytut Naukowej Organizacji, Warszawa, cena zł. 3.—.

Zagadnienie czynnika ludzkiego w produkcji i przemyśle, wysunięte na pierwszy plan przez naukę organizacji, w opracowaniu prof. Riegera obejmuje cały zakres wiadomości, związanych z tą kwestją. Nader ciekawe i pracowite zebranie materjału w formie rze zowych uwag i wskazań kwalifikuje pracę prof. Riegera jako bardzo pożyteczny podręcznik dla każdego, kto pragnie zaznajomić się z tym obszernym tematem.

Wiadomości bieżące.

Nouvelle du jour.

Główny Komitet wykonawczy III Zjazdu Chemików Polskich zawiadamia, iż Zjazd ten odbędzie się we Lwowie w końcu czerwca 1933 r. Członkiem Zjazdu może być każdy interesujący się zagadnieniami chemji teoretycznej lub technicznej lub też nauczaniem chemji. Zgłaszanie referatów należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego III Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, Politechnika, Polna 3) Termin zgłaszania referatów i nadsyłania krótkich streszczeń upływa z dniem 1 lutego 1933 r. Dalsze szczegóły dotyczące Zjazdu będą podane do ogólnej wiadomości w następnym komunikacie.

XIV Zjazd Lekarzy i Przyrodników Polskich odbędzie się w Poznaniu w dniach od 12 do 15 września 1933.

W Instytucie Naukowej Organizacji (Mokotowska 51) dnia 23.11 b. r. o godz. 19 z inicjatywy Sekcji Chemicznej pan inż. Józef Landau wygłosi referat dyskusyjny pod tytułem: *Wahania w zapotrzebowaniu siły i ciepła oraz możliwość i rentowność usunięcia ich wpływu na kotłownię i wytwórczość.*

Kurs bakterjologji. Dnia 16 stycznia 1933 roku rozpoczyna Państwowy Zakład Higjeny wyższy kurs bakterjologji, parazytologji i nauki o odporności. Zgłoszenia kierować należy najpóźniej do dnia 15 grudnia 1932 roku pod adresem: Państwowy Zakład Higjeny, Warszawa, Chocimska 24, Kierownictwo Kursu. Kandydaci proszeni są o nadsyłanie: 1) podania, 2) dyplomu, 3) ew. świadectwa z odbytej praktyki.

VII Achema odbędzie się w Kolonji w dniach 2 — 11 czerwca 1933 równocześnie z dorocznym zjazdem Związku Chemików Niemieckich (V. D. Ch.) oraz Niemieckiego Towarzystwa dla Aparatury Chemicznej (Dechema). Już dzisiaj zgłoszono 2500 stoisk. Przewidziano następujące oddziały: kwasotrwała kamionka, szamota i inna ceramika; techniczne przyrządy pomiarowe i kontrolne; wielka aparatura chemiczna; z tworzywa niemetalicznego oraz z metali za wyjątkiem żelaza; literatura chemiczna; towarzystwa, związki, komitety, przyrządy naukowe i pracowniane; wielkoprzemysłowa aparatura; armatura; przemysłowe przyrządy pomocnicze i maszyny; całkowite urządzenia i metody fabrykacji; surowce; materjały pomocnicze i użytkowe; wytsawa przemysłu kauczuku; pokazy kinematograficzne. Prospekty rozsyła: Achema Geschäftstelle w Seelze pod Hanowerem.

Jucca — w miejsce bawełny. Berz dokonał w okolicy Homburga pracy hodowcy nad tą meksykańską rośliną z rodziny liljowych, która udaje się na prawie bezwartościowych ziemiach. Obecnie uprawiana odmiana daje z m^2 1000 — 1500 liści (6 — 9 *kg*) około 1 *m* długich, które po usunięciu zielonych części dają równomierne proste, żółto-białe, dość miękie włókno silne i bardzo giętkie. Włókno było już przerabiane na bieliznę i w długoletnim użyciu okazało się bardzo korzystne. Cena wyniesie 50% ceny bawełny a 33% ceny lnu. Mole tego włókna nie atakują. Także przeróbka na papier jest korzystna.

Wydawca: imieniem Chemicznego Instytutu Badawczego: Dyrektor Dr. Zenon Martynowicz.
Redaktor: Prof. Dr. Kazimierz Kling. Drukarnia Techniczna, Warszawa, Czackiego 3-5.